



**Noémi Tamar do
Carmo Jordão**

**Estudos de estabilidade térmica e fotoquímica de
compósito de Au/PtBA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Tito da Silva Trindade, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

O júri

Presidente

Prof. Dr. João Manuel Da Costa E Araújo Pereira Coutinho
Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. António Jorge Rebelo Ferreira Guiomar
Professor investigador auxiliar do Departamento de Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Dr. Tito Da Silva Trindade
Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr.^a Ana Margarida Madeira Viegas De Barros Timmons
Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Quero, desde já, agradecer a todas as pessoas que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Doutor Tito Trindade, pela sua ajuda e orientação ao longo do trabalho.

À Doutora Ana Barros, pelos conselhos dados.

Aos investigadores e colegas de laboratório, principalmente à Sara Fateixa e à Violeta Girão, pela sua ajuda na síntese e caracterização dos nanocompósitos, e ao Manuel Martins, pelas discussões elucidativas.

À Mestre Celeste Azevedo, pela sua disponibilidade e apoio nas técnicas espectroscópicas de IV e UV-VIS e pelas análises térmicas.

À minha família e amigos, que me apoiaram nesta longa caminhada.

A todos eles, um muito obrigado.

Palavras-chave

Nanocompósitos, nanopartículas de ouro, poli(acrilato de *tert*-butilo), miniemulsão, estabilidade térmica e fotoquímica.

Resumo

Este projecto teve como objectivos principais a síntese de compósitos de poli(acrilato de *tert*-butilo) com nanopartículas de ouro, e sua caracterização através de análises térmicas e ensaios de estabilidade fotoquímica. Estes nanocompósitos foram preparados através de dois métodos: um por mistura simples dos componentes (*ex situ*) e o outro por miniemulsão (*in situ*). A síntese das nanopartículas de ouro baseou-se numa adaptação do método do poliol.

O tamanho das nanopartículas, o tipo de síntese do nanocompósito e a razão entre nanopartículas / polímero influencia as características do nanocompósito. Verificou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) é influenciada pelo método de preparação e que decresce com a presença das nanopartículas de ouro. Comprovou-se que a presença das nanopartículas de ouro ajudam a melhorar a estabilidade térmica deste polímero. Quanto ao estudo da estabilidade fotoquímica, confirmou-se que nas condições investigadas não ocorreu modificação da estrutura do polímero.

Keywords

Nanocomposites, gold nanoparticles, poly(*tert*-butyl acrylate), miniemulsion, thermal stability and photochemical

Abstract

The main objectives of this project were the synthesis of composites of poly(*tert*-butyl acrylate) with gold nanoparticles and their characterization by thermal and photochemical stability. These nanocomposites were prepared by two distinct methods: the first is film casting (*ex situ*) and the other by miniemulsion (*in situ*). The synthesis of gold nanoparticles was based on the adaptation of polyol method.

The size of nanoparticles, the type of synthesis the nanocomposite and ratio nanoparticles / polymer influenced the characteristics of nanocomposite.

This study shows that glass transition temperature (T_g) is influenced by the preparation method, and that T_g decreases with the presence of gold nanoparticles. Besides, the presence of gold nanoparticles improves thermal stability for the polymer. Regarding the photochemical stability the structure of the polymer doesn't show any changes using the conditions investigated.

Índice

Índice de Figuras	XI
Índice de Tabelas	XIV
Abreviaturas e Símbolos	XVI
1. Introdução	1
1.1 Nanocompósitos de base polimérica	2
1.1.1 Métodos de preparação	2
1.1.1.1 Método <i>ex situ</i>	4
1.1.1.2 Síntese das nanopartículas <i>in situ</i> , na presença do polímero	4
1.1.1.3 Polimerização da matriz <i>in situ</i> , na presença das nanopartículas	5
1.2 Análises térmicas	8
1.2.1.1 Termogravimetria (TGA)	11
1.2.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	15
1.3 Nanocompósitos contendo nanopartículas de ouro (NPs de Au)	17
1.3.1 Métodos de síntese	18
1.4 Contexto e objectivos do trabalho	20
2. Parte Experimental	23
2.1 Reagentes	23
2.2 Instrumentação	24
2.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	24
2.2.2 Termogravimetria (TGA)	24
2.2.3 Espectroscopia vibracional (FTIR-ATR)	24
2.2.4 Espectroscopia de UV-VIS	24
2.2.5 Dispersão dinâmica de luz (DLS)	25
2.2.6 Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	25
2.3 Síntese de nanopartículas de ouro	25
2.4 Preparação de nanocompósitos PtBA/Au	27
2.4.1 Método <i>ex situ</i>	27

2.4.2	Método <i>in situ</i>	27
2.5	Estabilidade fotoquímica.....	28
2.5.1	Radiação UV.....	28
2.5.2	Radiação solar.....	29
3.	Resultados e Discussão.....	31
3.1	Síntese e caracterização das NPs de ouro.....	31
3.2	Síntese e caracterização de nanocompósitos PtBA/Au.....	34
3.2.1	Análises térmicas.....	39
3.2.2	Estabilidade fotoquímica.....	46
4.	Conclusões e Trabalho Futuro.....	51
5.	Bibliografia.....	1
Anexos	Erro! Marcador não definido.
Anexo A:	DSC.....	Erro! Marcador não definido.
Anexo B:	TGA.....	Erro! Marcador não definido.
Anexo C:	Espectro Infravermelho.....	Erro! Marcador não definido.
Anexo D:	Espectros de Absorção UV-VIS.....	Erro! Marcador não definido.

Índice de Figuras

Figura 1.1: Esquema representativo da nanoescala [4].	1
Figura 1.2: Exemplo de uma micela formada por moléculas de surfactante em água.	5
Figura 1.3: Representação esquemática da nucleação das partículas e início da polimerização para a polimerização em emulsão [11].	6
Figura 1.4: Representação esquemática da formação das partículas poliméricas para a polimerização em emulsão [11].	6
Figura 1.5: Representação de uma partícula de polímero obtida por emulsão. [11].	7
Figura 1.6: Representação esquemática da miniemulsão [16].	7
Figura 1.7: Componentes de uma análise termogravimétrica [26].	12
Figura 1.8: Curva TGA de uma amostra que se decompõe numa única etapa [23].	13
Figura 1.9: Comparação entre uma curva TGA e uma curva DTGA, para uma amostra que se decompõe numa única etapa [23].	14
Figura 1.10: Esquema de uma célula de fluxo de calor DSC [25].	15
Figura 1.11: Exemplo de uma curva de análise térmica por DSC de um polímero [22].	16
Figura 1.12: Representação esquemática dos métodos de determinação da temperatura de transição vítrea a partir de uma curva obtida por DSC através do: (a) início da transição, (b) meio da transição e (c) fim da transição [22].	17
Figura 1.13: Formação de NPs de ouro a partir da redução de Au (III) pelo método do borohidretos na presença de tióis [36].	20
Figura 2.1: Montagem efectuada para síntese das NPs de Au.	26
Figura 2.2: Montagem utilizada para realizar a polimerização em miniemulsão.	28
Figura 2.3: Lâmpada UV de luz branca com emissão de radiação a 365 nm, com uma intensidade de 10 mW/cm ² .	28
Figura 2.4: Esquema ilustrativo do ensaio de fotoquímica sob incidência de radiação solar.	29
Figura 3.1: Absorção plasmónica NPs de Au dispersas em tolueno.	32
Figura 3.2: Imagens dos colóides de ouro a) Au/TOA/OA (1:1) e b) Au/TOA/OA (3:1) obtidos por TEM.	32
Figura 3.3: Caracterização da superfície das NPs de ouro.	33
Figura 3.4: Absorção plasmónica dos nanocompósitos preparados com Au/TOA/OA (1:3), e comparação com o polímero.	34
Figura 3.5: Espectro de infravermelho dos nanocompósitos (método <i>ex situ</i>) e do polímero.	35

Figura 3.6: Absorção plasmônica dos nanocompósitos obtidos pelo método <i>in situ</i> .	37
Figura 3.7: Imagem do nanocompósito PtBA/Au (1:3) obtido por TEM.	37
Figura 3.8: Espectro de infravermelho dos nanocompósitos (método <i>in situ</i>) e do polímero.	38
Figura 3.9: Curvas DSC do PtBA/Au (2%) e do PtBA, obtidos pelo método <i>ex situ</i> .	39
Figura 3.10: Curvas DSC obtida para o nanocompósito PtBA/Au (1:3) e PtBA, preparado através do método <i>in situ</i> .	40
Figura 3.11: Mecanismo das duas primeiras fases da degradação térmica do PtBA [43].	42
Figura 3.12: Curva TGA obtida para o PtBA (<i>in situ</i>).	42
Figura 3.13: Curva TGA obtida para o nanocompósito PtBA/Au (1:3).	43
Figura 3.14: Espectros de infravermelho do nanocompósito PtBA/Au (1:3) antes e após incidência de radiação UV.	46
Figura 3.15: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (12%) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.	47
Figura 3.16: Espectros de infravermelho do PtBA/Au (1:3) antes e após incidência de radiação solar	48
Figura 3.17: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (12%) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.	49
Tabela 3.4: Comparação dos comprimentos de onda onde ocorre o máximo de absorção antes e depois da incidência de radiação solar.	49
Figura A.1: Curva DSC para o nanocompósito PtBA/Au (8%) e PtBA preparados pelo método <i>ex situ</i> .	Erro! Marcador não definido.
Figura A.2: DSC para o nanocompósito PtBA/Au (12%) e PtBA preparados pelo método <i>ex situ</i> .	Erro! Marcador não definido.
Figura A.3: DSC para o nanocompósito PtBA/Au (1:1) e PtBA preparados pelo método <i>in situ</i> .	Erro! Marcador não definido.
Figura A.4: DSC para o nanocompósito PtBA/Au (3:1) e PtBA preparados pelo método <i>in situ</i> .	Erro! Marcador não definido.
Figura B.1: Curva TGA e DTGA para o PtBA (<i>ex situ</i>).	Erro! Marcador não definido.
Figura B.2: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (2%).	Erro! Marcador não definido.
Figura B.3: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (8%).	Erro! Marcador não definido.
Figura B.4: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (12%).	Erro! Marcador não definido.

- Figura B.5:** Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (1:1).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura B.6:** Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (3:1).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.1:** Espectro de infravermelho do PtBA (*ex situ*). **Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.2:** Espectro de infravermelho do nanocompósito PtBA/Au (2%).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.3:** Espectro de infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (8%).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.4:** Espectro de infravermelho para o nanocompósito PtBA (12%).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.5:** Espectro de infravermelho para o PtBA (*in situ*). **Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.6:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (1:1).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.7:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (3:1).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.8:** Espectro infravermelho para o PtBA (*ex situ*). **Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.9:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (2%) (*ex situ*).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.10:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (8%) (*ex situ*).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.11:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (12%) (*ex situ*).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.12:** Espectro infravermelho para o PtBA (*in situ*). **Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.13:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (1:1).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura C.14:** Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (3:1).**Erro! Marcador não definido.**
- Figura D.1:** Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (2%) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV..... **Erro! Marcador não definido.**
- Figura D.2:** Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (8%) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV..... **Erro! Marcador não definido.**
- Figura D.3:** Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (1:1) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV..... **Erro! Marcador não definido.**

Figura D.3: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (3:1) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.....	Erro! Marcador não definido.
Figura D.5: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (2%) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.....	Erro! Marcador não definido.
Figura D.6: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (8%) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.	Erro! Marcador não definido.
Figura D.7: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (1:3) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.	Erro! Marcador não definido.
Figura D.8: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (1:1) a) antes, b) depois da incidência dos raios solares.	Erro! Marcador não definido.
Figura D.9: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (3:1) a) antes, b) depois da incidência dos raios solares.	Erro! Marcador não definido.

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Descrição de algumas técnicas de análise térmica [20].....	11
Tabela 2.1: Lista de reagentes e solventes utilizados.....	23
Tabela 2.2: Parâmetros experimentais usados na síntese das nanopartículas de ouro.....	26
Tabela 2.3: Massa do polímero e das nanopartículas, e respectiva proporção, utilizada para preparar os nanocompósitos pelo método <i>ex situ</i>	27
Tabela 3.1: Valores da T_g para as várias amostras.....	40
Tabela 3.2: Intervalos de temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos e respectivos polímeros e variação de massa para as quatro etapas.	45
Tabela 3.3: Comparação dos comprimentos de onda antes e depois da incidência de radiação UV.	47
Tabela 3.4: Comparação dos comprimentos de onda onde ocorre o máximo de absorção antes e depois da incidência de radiação solar.	49

Índice de equações

Equação 1.1	12
Equação 1.2	13
Equação 1.3	14
Equação 3.1	31
Equação 3.2	31

Abreviaturas e Símbolos

ATR	Reflectância total atenuada, do inglês “attenuated total reflectance”
DLS	Dispersão dinâmica de luz, do inglês “ <i>Dynamic light scattering</i> ”
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento, do inglês “ <i>differential scanning calorimetry</i> ”
DTGA	Termogravimetria diferencial, do inglês “ <i>derivative thermogravimetry</i> ”
FTIR	Infravermelho com transformadas de Fourier, do inglês “ <i>Fourier transform spectroscopy</i> ”
HD	Hexadecano
KPS	Persulfato de potássio
Mw	Peso molecular médio ponderal
NPs	Nanopartículas
OA	Oleilamina
PtBA	Poli (acrilato de <i>tert</i> -butilo)
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SPR	Ressonância de plasmão de superfície, do inglês “ <i>Surface plasmon resonance</i> ”
<i>t</i> BA	<i>Tert</i> -acrilato de butilo
TEM	Microscopia electrónica de transmissão, do inglês “ <i>Transmission electron microscopy</i> ”
T _f	Temperatura final
TGA	Termogravimetria, do inglês “ <i>Thermogravimetry</i> ”
T _g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TOA	Triocetilamina
T _i	Temperatura inicial
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-visível
v _f	Volume livre

1. Introdução

“Nano-” é um prefixo de origem grega que significa anão e corresponde a um bilionésimo, isto é, 10^{-9} . Assim, um nanómetro corresponde a um bilionésimo do metro. A nanotecnologia consiste na criação de novos materiais, estruturas funcionais e dispositivos, em escala nanométrica, compreendidos, aproximadamente entre 1 e 100 nm [1-2]. Permitindo, deste modo, o aperfeiçoamento e desenvolvimento de algumas propriedades. Actualmente, a nanotecnologia já é utilizada em diversas áreas como na biotecnologia, medicina, tecnologia da informação, energia, entre outras [3].

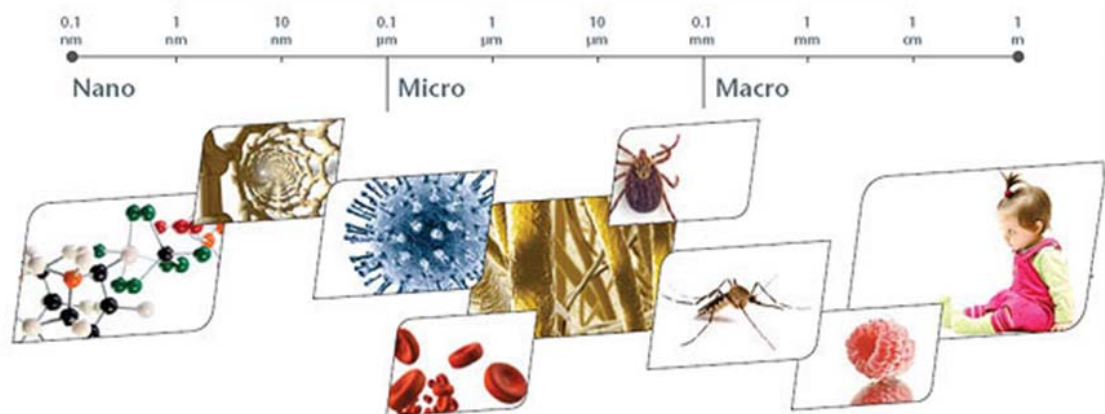


Figura 1.1: Esquema representativo da nanoescala [4].

Hoje em dia, há cada vez mais interesse em descobrir novos materiais e aperfeiçoar os que já existem, daí se ter desenvolvido os compósitos. Estes consistem na combinação de dois ou mais componentes diferentes, podendo ser de natureza orgânica/orgânica, inorgânica/ inorgânica, ou orgânica/inorgânica [5]. Um desses componentes vai funcionar como matriz, e os restantes como fase dispersa, designada por carga, mantendo ambos a sua individualidade química. A natureza da matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. Um exemplo de um compósito de matriz polimérica é o plástico reforçado com fibras de vidro (PFR), que tem vindo a ser utilizado nos últimos anos na construção civil, sobretudo na construção de novas estruturas e reabilitação das já existentes.

1.1 Nanocompósitos de base polimérica

Os compósitos poliméricos têm muito interesse no nosso quotidiano pois são aplicados em inúmeras áreas, tais como nos transportes, na construção e na electrónica [6].

Geralmente, os polímeros são mais fáceis de processar e de baixo custo relativamente a metais e cerâmicos, contudo, existem algumas desvantagens na utilização de alguns destes materiais como a baixa estabilidade térmica e/ou química, limitando assim a sua aplicabilidade. Para melhorar esta situação, introduzem-se na matriz polimérica cargas inorgânicas, o que proporcionou o desenvolvimento de novos compósitos, com propriedades melhoradas [7], tais como, propriedades ópticas, térmicas, mecânicas e eléctricas, entre outras, uma vez que as nanopartículas possuem uma área de superfície elevada, proporcionando maior adesão interfacial e promovendo a interacção química entre as cargas/polímero. Este facto influencia assim as propriedades da matriz, provocando alterações nas propriedades físicas, nomeadamente na estabilidade térmica e na temperatura de transição vítrea [5, 7]. Estas propriedades dependem do tipo de nanopartículas utilizadas como cargas, do seu tamanho e forma, do seu estado de aglomeração, da sua concentração e grau de aderência matriz/carga [7-8].

Em suma, os polímeros são uma boa opção como matriz pois ajudam a proteger as nanopartículas contra a degradação física e química, para além de facilitar a sua manipulação e processamento [5].

1.1.1 Métodos de preparação

Quando se realiza a síntese de nanocompósitos poliméricos, pretende-se obter uma boa dispersão das NPs, ou seja, uma distribuição uniforme e adesão interfacial das cargas na matriz polimérica. Para isso, tem que se ter em conta a compatibilidade entre as cargas e o polímero, visto que os polímeros podem ser predominantemente hidrofóbicos e as cargas inorgânicas são, normalmente, de natureza hidrofílica. Para melhorar esta compatibilidade, normalmente, efectua-se a modificação química da superfície das nanopartículas utilizadas e do polímero. Para tal, é comumente utilizado um agente de derivatização que, através do estabelecimento de interacções químicas, por exemplo, pontes de hidrogénio, de interacções electrostáticas, de ligações

covalentes e de Van der Waals na interface inorgânica/orgânica, promove o aumento da afinidade química dos componentes [5].

Geralmente, esta modificação química pode-se fazer através de dois procedimentos: passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas e/ou adição antecipada de um monómero hidrofílico à cadeia polimérica [5]. O primeiro procedimento consiste em tornar a superfície das partículas hidrofóbica, podendo esta ser obtida a partir de reacções de substituição, interacção de polímeros ou surfactantes orgânicos com a superfície das partículas, ou a coordenação de moléculas orgânicas à superfície das partículas inorgânicas [5]. No caso da utilização de surfactantes orgânicos, estes vão funcionar como estabilizante, tanto das nanopartículas, como da matriz polimérica, podendo influenciar a estabilidade da dispersão e da reologia. O segundo procedimento baseia-se na adição directa de um monómero hidrofílico na cadeia polimérica da matriz inicial, ocorrendo copolimerização [5].

Os nanocompósitos são entendidos como materiais híbridos, sendo classificados com base nas ligações químicas formadas na interface orgânica/inorgânica. Assim, os nanocompósitos podem-se dividir em duas classes, a Classe I em que ocorre estabelecimento de ligações de Van der Waals, pontes de hidrogénio ou ligações iónicas que dão coesão a toda a estrutura, ou seja, ligações fracas; e a Classe II que corresponde ao estabelecimento de ligações fortes na interface, ou seja, entre as fases orgânica/inorgânica existem ligações covalentes ou ionoméricas. [5, 9]. Contudo, podem existir materiais que apresentam características comuns às duas classes.

A preparação de nanocompósitos pode ser realizada segundo três estratégias principais:

- mistura simples dos componentes: polímero e nanopartículas (*ex situ*);
- polimerização da matriz *in situ*, na presença das nanopartículas;
- síntese das nanopartículas *in situ*, na presença do polímero.

Os dois primeiros métodos serão aqui especialmente abordados, dado que foram os utilizados nesta dissertação.

Actualmente, utiliza-se cada vez mais a preparação *in situ*, tanto dos polímeros como das nanopartículas, pois permite controlar algumas propriedades dos nanocompósitos, quer a nível da sua composição quer da sua estrutura, criando assim nanocompósitos com características específicas.

Por outro lado, a mistura simples dos componentes apresenta bons resultados, é um método fácil e de baixo custo quando comparado com os outros e tem sido o mais utilizado a nível industrial, sobretudo quando se pretende produzir compósitos cujas cargas sejam estruturas lamelares [5].

1.1.1.1 Método *ex situ*

Este método consiste na mistura simples dos componentes, ou seja, em adicionar ao polímero as nanopartículas inorgânicas, na presença de um solvente orgânico, ocorrendo posteriormente a sua evaporação. Neste método, é necessária a preparação prévia do polímero e das nanopartículas.

A escolha do solvente para a dissolução do polímero é muito importante, pois têm de se ter em conta certos factores que afectam a sua solubilidade, tais como a diferença de tamanho entre as moléculas de solvente e do polímero, efeito da temperatura, a viscosidade do sistema e o efeito do peso molecular médio do polímero.

1.1.1.2 Síntese das nanopartículas *in situ*, na presença do polímero

A síntese de nanopartículas *in situ* permite obter, em geral, compósitos mais homogéneos e mais consistentes, uma vez que se estabelecem interacções químicas entre os componentes a uma escala quase molecular.

Nesta estratégia, pode-se destacar o método envolvendo reacções sol-gel, que usa precursores inorgânicos do tipo ROM(OR') (normalmente, M=Si,Ti). Este método permite obter compósitos muito puros e homogéneos e, como utiliza temperaturas moderadas durante a reacção, evita a degradação do polímero, o que é uma vantagem. Durante a síntese, pode-se controlar a forma pelas condições operacionais, ou seja, concentração de reagentes, pH, entre outras [5]. As características finais das NPs vão, por sua vez, influenciar as propriedades finais dos nanocompósitos.

1.1.1.3 Polimerização da matriz *in situ*, na presença das nanopartículas

Na polimerização *in situ* adicionam-se as nanopartículas previamente preparadas aos monómeros que, posteriormente, são polimerizados. Este tipo de síntese permite obter nanocompósitos homogêneos, de fácil processamento e baixo custo de produção, pois promove uma boa dispersão das cargas, para além de permitir um controlo rigoroso relativamente às propriedades da matriz [5]. Algumas das técnicas mais usadas nesta estratégia são a polimerização em dispersão, a polimerização em emulsão e a polimerização em massa (bulk). Este trabalho irá dar maior ênfase à polimerização em emulsão, em particular à miniemulsão, pois foi a técnica utilizada neste trabalho.

A polimerização em emulsão, também conhecida por macroemulsão, é preparada utilizando monómeros que são insolúveis ou pouco solúveis em água, um iniciador solúvel em água e um surfactante (emulsificante) [5].

Quando a concentração de surfactante atinge uma dada concentração, designada concentração micelar crítica (CMC), as suas moléculas organizam-se e formam micelas, como se pode ver na Figura 1.2. Estas micelas são constituídas por uma cabeça polar e uma cauda apolar.

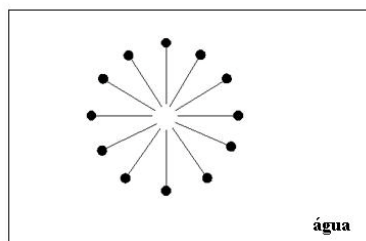


Figura 1.2: Exemplo de uma micela formada por moléculas de surfactante em água.

A formação destas micelas ocorre devido ao facto de os surfactantes serem constituídos por uma cabeça hidrofílica, que interage fortemente com a água e uma cauda hidrofóbica, que tende a afastar-se da água. Consequentemente, há um aumento da energia livre do sistema, tendendo a ocorrer adsorção do soluto na interface da solução ou formação de micelas, em que as regiões hidrofóbicas estão direccionadas para o seu interior.

O surfactante tem como função estabilizar a emulsão, podendo a sua concentração como outras condições operacionais, influenciar as propriedades finais do compósito, como por exemplo, o tamanho de partículas [10].

Na polimerização em emulsão distinguem-se três etapas principais [11]:

I) Inicialmente, há formação de radicais a partir da decomposição do iniciador, começando assim a polimerização. Ocorre nucleação das partículas e transporte do monômero para dentro das micelas por difusão [12], levando ao aumento de tamanho das micelas, como se pode observar na Figura 1.3 [11].

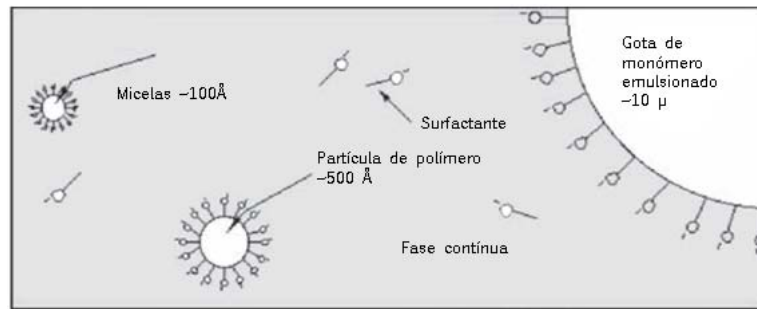


Figura 1.3: Representação esquemática da nucleação das partículas e início da polimerização para a polimerização em emulsão [11].

II) Na segunda etapa, já não há formação de partículas poliméricas, apesar de ainda haver gotas de monômero que vão sofrer redução de tamanho. Além disso, as partículas poliméricas vão sofrer crescimento, como se verifica na Figura 1.4 [12].

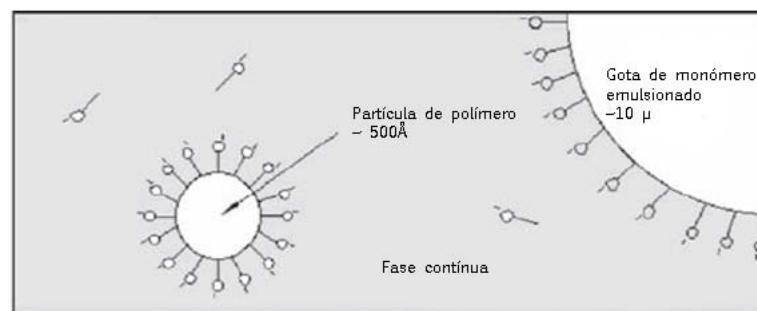


Figura 1.4: Representação esquemática da formação das partículas poliméricas para a polimerização em emulsão [11].

III) Nesta última etapa, existem apenas partículas de polímero em crescimento, tal como se observa na Figura 1.4 [11].

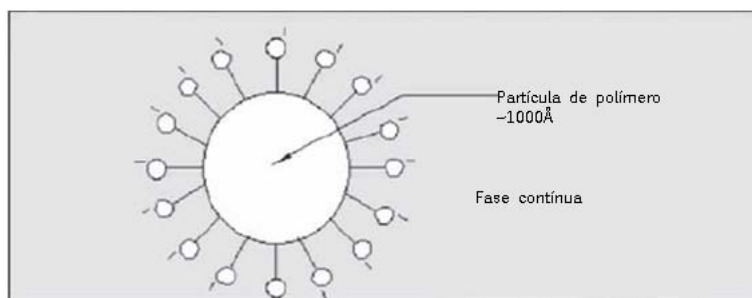


Figura 1.5: Representação de uma partícula de polímero obtida por emulsão. [11]

A polimerização ocorre, principalmente, nas partículas poliméricas (que se encontram em crescimento), no interior das micelas e na fase aquosa. No caso de a polimerização ocorrer no interior das micelas e na fase aquosa, verifica-se a formação de polímero livre [5].

Este processo permite, para além de um maior controlo, obter simultaneamente polímeros de alto peso molecular e elevadas velocidades de polimerização. Quando comparado com a polimerização em massa, apresenta menores problemas térmicos e de viscosidade [13]. Contudo, neste processo não se consegue obter o polímero puro devido à dificuldade de remoção de resíduos de emulsificantes [14]. Outra desvantagem é o facto de o monómero ser transportado por difusão para o interior das micelas após a nucleação, tal como já foi mencionado anteriormente. De modo a melhorar esta última desvantagem, desenvolveu-se a miniemulsão, baseada em gotas de monómero nucleadas individualmente [12]. Assim sendo, a miniemulsão consiste numa mistura estável constituída por pequenas gotas de monómero que funcionam como pequenos reactores, onde o tamanho varia de 50 a 500 nm [15]. Essas pequenas gotas são obtidas por cisalhamento após submeter a mistura a ultra-sons (sonicação), adquirindo assim uma distribuição de tamanhos homogénea e estreita [16].

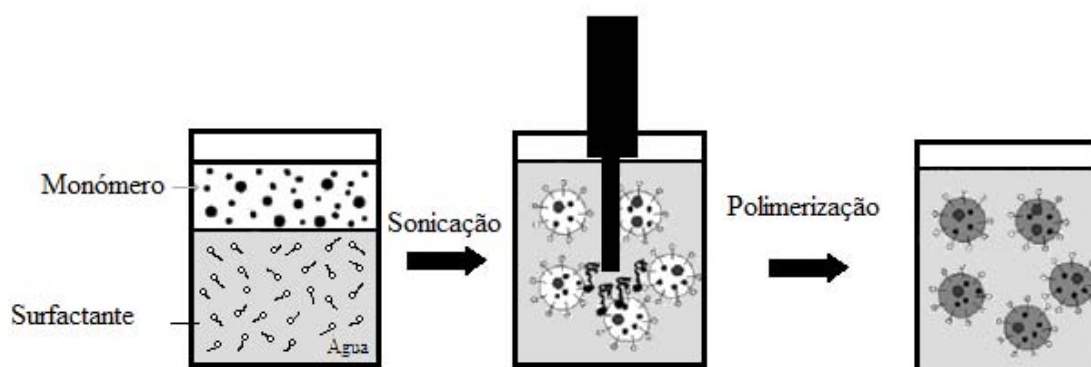


Figura 1.6: Representação esquemática da miniemulsão [16].

Para realizar este tipo de polimerização, são necessários todos os componentes presentes na polimerização em emulsão, para além de ser fundamental adicionar um co-estabilizador, sendo geralmente utilizado um alceno linear [15]. Este tem como função impedir o amadurecimento de Ostwald (“Ostwald ripening”), que consiste na transferência de massa das gotas pequenas para as maiores, e que ocorre quando a fase dispersa é solúvel na fase aquosa [17]. Este co-estabilizador tem baixa solubilidade na fase aquosa, relativamente às gotas, provocando assim uma pressão osmótica dentro das gotas, neutralizando a pressão de Laplace [16]. Por seu lado, o surfactante vai servir para impedir o crescimento das gotas por colisão (coalescência), que ocorre quando duas ou mais gotas chocam e formam uma só, sendo esta de maiores dimensões [15]. Portanto, o uso de surfactantes e um co-estabilizador promove a estabilidade da emulsão.

Em suma, a miniemulsão permitir obter partículas de polímero com diferentes formas estruturais. Para além de ser muito utilizada na preparação de nanocompósitos, permite a formação de complexos entre nanopartículas e polímero, o encapsulamento de material sólido ou líquido, inorgânico ou orgânico, hidrofóbico ou hidrofílico numa matriz polimérica [16, 18]. O processo utilizado para preparar nanocompósitos é semelhante ao exemplificado, apenas se adicionam as nanopartículas juntamente com monómero e co-estabilizador (fase orgânica).

1.2 Análises térmicas

A estabilidade térmica e química de nanocompósitos são aspectos importantes na sua caracterização. Quando se pretende realizar uma análise térmica a nanocompósitos derivados de polímeros amorfos ou semi-cristalinos, um dos parâmetros a ter em conta é a temperatura de transição vítrea (T_g), que é característica do material. A T_g corresponde à temperatura à qual ocorre mudança do estado elastómero (mais flexível e menos ordenado) do material em estudo, para um estado vítreo (mais ordenado) ou vice-versa. Quando a temperatura de transição vítrea de um material é inferior à temperatura ambiente (considerando esta como a temperatura de aplicação do material), este encontra-se num estado elastómero (borracha), quando é superior encontra-se num estado vítreo. [19]

A T_g é uma transição de segunda ordem, uma vez que envolve mudança na capacidade calorífica, sem ocorrer mudança relativamente ao calor latente. Em contraste, por exemplo, com o ponto de fusão que é uma transição de primeira ordem.

A temperatura de transição vítrea é considerada um fenómeno de relaxamento, caracterizado por um aumento geral dos movimentos moleculares no polímero [20]. Inicialmente, ocorrem vibrações dos átomos, seguidos de movimentos (5,6 ou mais átomos) ao longo da cadeia principal ou de grupos laterais na cadeia principal. Ocorrem também movimentos cooperativos (rotações e saltos) de segmentos de moléculas, com aproximadamente 40-50 átomos de carbono na cadeia, que conferem flexibilidade (cadeias a dobrar) e elasticidade (cadeias a desenrolar) ao polímero. Seguidamente, ocorrem movimentos translacionais em todas as moléculas, permitindo a ocorrência de fluxo [19].

Para ocorrerem estes movimentos, é necessária uma certa energia de activação, sendo que a sequência de movimentos anteriormente descrita está disposta por ordem crescente de energia de activação, ou seja, inicialmente é necessária menor quantidade de energia térmica para provocar os primeiros movimentos. Contudo, nem todas as moléculas apresentam a mesma energia térmica a uma dada temperatura. Com o aumento da energia térmica, ocorre também um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero [19]. Esta temperatura é influenciada, principalmente, pelos cinco factores seguintes: volume livre, forças intermoleculares, comprimentos das cadeias, rigidez da cadeia e mobilidade dos grupos laterais.

Relativamente ao volume livre do polímero (v_f), este corresponde ao espaço vazio entre as moléculas, ou seja, o volume não ocupado por estas. Assim, quanto maior for o volume livre, menor será a temperatura de transição vítrea, pois há mais espaços para as moléculas se moverem, facilitando a deslocação das cadeias entre si.

Outro factor a ter em conta é a influência das forças intermoleculares que correspondem às forças atractivas entre as macromoléculas, isto é, quanto mais fortemente ligadas as moléculas se encontrarem, maior será a energia necessária para produzir movimento, provocando assim um aumento na temperatura de transição vítrea [19].

O comprimento da cadeia também influencia a T_g , pois quanto maior for a cadeia, mais ligações intermoleculares se podem estabelecer no polímero, reduzindo a

mobilidade molecular e ocorrendo, conseqüentemente, um aumento da temperatura de transição vítrea.

A mobilidade dos grupos laterais, isto é, a liberdade de girar em torno das ligações, é condicionada pelo tipo de grupo lateral, necessitando de mais ou menos energia para promover movimento. Então, quanto mais difícil for esse movimento, maior será a temperatura de transição vítrea.

Por último, a rigidez das cadeias está relacionada com o tipo de ligações efectuadas na cadeia principal, por exemplo, se possuem na sua estrutura um anel aromático, ligações duplas ou triplas, uma vez que estas vão contribuir para a restrição dos movimentos rotacionais na cadeia, quer dizer, diminui a sua mobilidade e, em consequência, aumenta o valor da T_g .

Seguidamente, vão ser descritos brevemente os aspectos fundamentais de algumas técnicas de análise térmica que foram utilizadas neste trabalho.

As análises térmicas permitem avaliar analiticamente o comportamento da amostra em função da temperatura, ou seja, podem-se observar as alterações ocorridas a nível da estrutura e propriedades [21]. As técnicas utilizadas com maior frequência para a análise térmica são a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a análise térmica diferencial (DTA), a termogravimetria (TGA), a análise termo-mecânica (TMA) e a análise termo-mecânica dinâmica (DMA) [20]. Normalmente, combinam-se duas ou mais técnicas de análise térmica, com o intuito de recolher informação suficiente para o sistema em estudo. Cada técnica baseia-se em propriedades físicas diferentes, tal como se pode observar na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Descrição de algumas técnicas de análise térmica [20].

Propriedade	Método de análise térmica
Variação de massa	Termogravimetria
Diferença de temperatura	Análise térmica diferencial
Alternância de temperatura	Calorimetria corrente alternada
Entalpia	Calorimetria diferencial de varrimento
Comprimento, volume	Dilatometria
Deformação	Análise termo-mecânica
	Análise termo-mecânica dinâmica
Corrente elétrica	“Thermostimulated current”
Luminescência	Termoluminescência

Das técnicas anteriormente referidas, vai ser abordada a termogravimetria (TGA), incluindo a termogravimetria diferencial (DTGA) bem como a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) pois foram as técnicas utilizadas para a caracterização dos sistemas compósitos preparados neste trabalho.

1.2.1.1 Termogravimetria (TGA)

A TGA mede a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo, com um programa controlado de temperatura [22]. Pode ser realizada em modo isotérmico, onde se regista a variação da massa ao longo do tempo, a uma temperatura constante. Em modo semi-isotérmico, a amostra sofre um aquecimento e, quando começa a ocorrer variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar, repetindo-se novamente o procedimento. Outro modo de funcionamento é o modo dinâmico ou convencional, onde a amostra é aquecida ou arrefecida a uma temperatura variável de modo pré-determinado[23]. A gama de temperaturas utilizadas depende do aparelho, podendo variar, por exemplo, desde a temperatura ambiente até 1750 °C [24].

Para medir a variação de massa de uma amostra utiliza-se uma termobalança, constituída por uma balança analítica (microbalança), um forno, um programa de temperatura e instrumentos de medição, tal como se pode verificar na Figura 1.7. Esta termobalança pode ter atmosfera controlada e, geralmente, utiliza-se nitrogénio ou

árgon para esse efeito. A análise pode igualmente ser realizada em atmosfera normal [25].

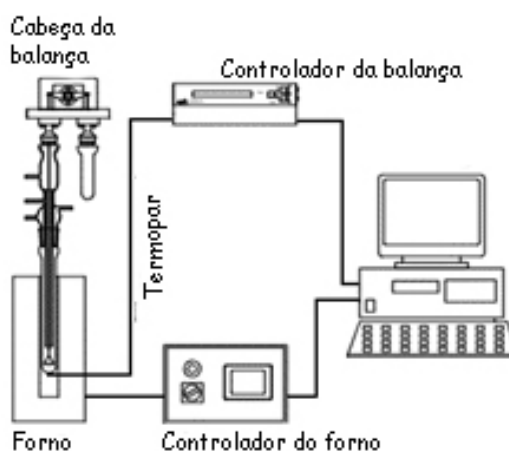
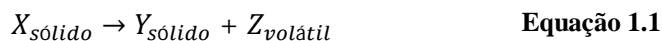


Figura 1.7: Componentes de uma análise termogravimétrica [26]

Através desta análise, é possível identificar a temperatura de decomposição e a composição da amostra, por exemplo, o teor da carga inorgânica nos compósitos, e parâmetros cinéticos [20].

Os dados obtidos nesta análise são representados graficamente, onde a perda de massa ou a percentagem de massa está em função da temperatura ou do tempo. Esta representação é designada por curva termogravimétrica ou curva TGA, e fornece informação sobre a estabilidade térmica da amostra, estabilidade e composição dos compostos intermediários e do produto final. A Figura 1.8 é um exemplo de uma curva TGA, para uma amostra que se decompõe numa única etapa.

A decomposição pode ser descrita pela Equação 1.1 [23]:



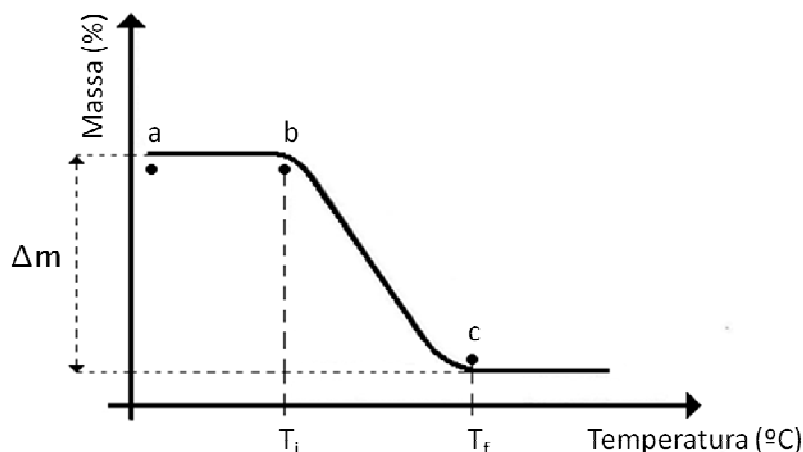


Figura 1.8: Curva TGA de uma amostra que se decompõe numa única etapa [23].

A partir da curva TGA podem-se identificar três regiões distintas. Entre **a** e **b** encontra-se o patamar inicial, que indica que a amostra **X** é termicamente estável nesta gama de temperaturas. A partir do ponto **b** ocorre uma variação da massa que começa a uma temperatura inicial (T_i) e termina no ponto **c**, correspondendo à temperatura final (T_f). Este decréscimo representa a decomposição térmica da amostra com libertação do composto volátil **Z** e formação do composto **Y**. E termina quando atinge o máximo da decomposição térmica, isto é, quando o composto **Z** é totalmente libertado e o composto **Y** está totalmente formado, ocorrendo a formação de um patamar depois de T_f que indica que o composto **Y** é termicamente estável até à temperatura máxima da análise.

Há factores que podem afectar esta análise como a condição física da amostra e as características da termobalança, tais como os sensores, o tipo e pressão do gás utilizado, e as condições operacionais [22].

1.2.1.1.1 Termogravimetria diferencial (DTGA)

A partir da curva TGA é possível obter a curva DTGA, através de métodos de diferenciação do sinal da TGA ou por diferenciação manual da curva TGA. Esta curva resulta da primeira derivada da massa em ordem ao tempo ou temperatura em função da temperatura ou tempo, como é descrito pelas seguintes equações [23]:

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Equação 1.2}$$

$$\frac{dm}{dT} = f(T \text{ ou } t)$$

Equação 1.3

A curva DTGA fornece a mesma informação que uma curva TGA mas de maneira diferente, promovendo um melhoramento na visualização da informação. Na curva DTGA, a área do pico é proporcional à variação de massa, e a altura desse mesmo pico dá a razão da variação de massa, para aquela temperatura, sendo posteriormente utilizada para estudos cinéticos. A maior vantagem da DTGA é permitir determinar a temperatura para a qual a variação de massa é máxima (T_{pico}). A Figura 1.9 representa uma curva DTGA sobreposta com uma curva TGA, na qual se verifica que o decréscimo de massa da curva TGA é representado por um pico (ponto c). Esse pico corresponde ao ponto de inflexão que existe na TGA, e indica a temperatura (T_{pico}) à qual ocorreu maior variação de massa.

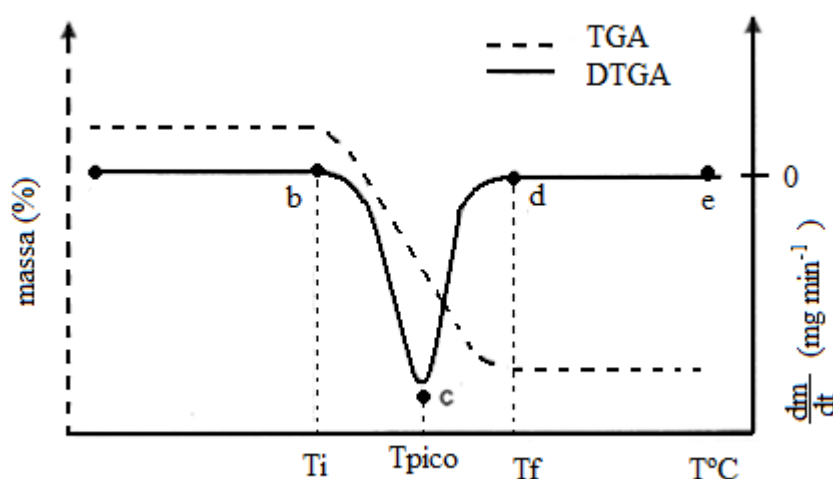


Figura 1.9: Comparação entre uma curva TGA e uma curva DTGA, para uma amostra que se decompõe numa única etapa [23].

Os patamares da curva DTGA correspondem a zero, pois resultam da primeira derivada da massa em ordem ao tempo dos valores da curva TGA. É possível identificar as duas temperaturas que delimitam a decomposição térmica, pois a T_i e T_f delimitam o intervalo em que a derivada da massa em ordem ao tempo é diferente de zero.

1.2.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) baseia-se na diferença de fluxo de calor de uma amostra e de uma substância de referência, que são medidos em função da temperatura da amostra com um programa de temperatura controlada.

Na Figura 1.10 é representado um esquema de uma célula de fluxo de calor [25]. A temperatura de operação desta análise varia consoante o aparelho utilizado e pode oscilar, por exemplo, de -190 °C a 725 °C [24].

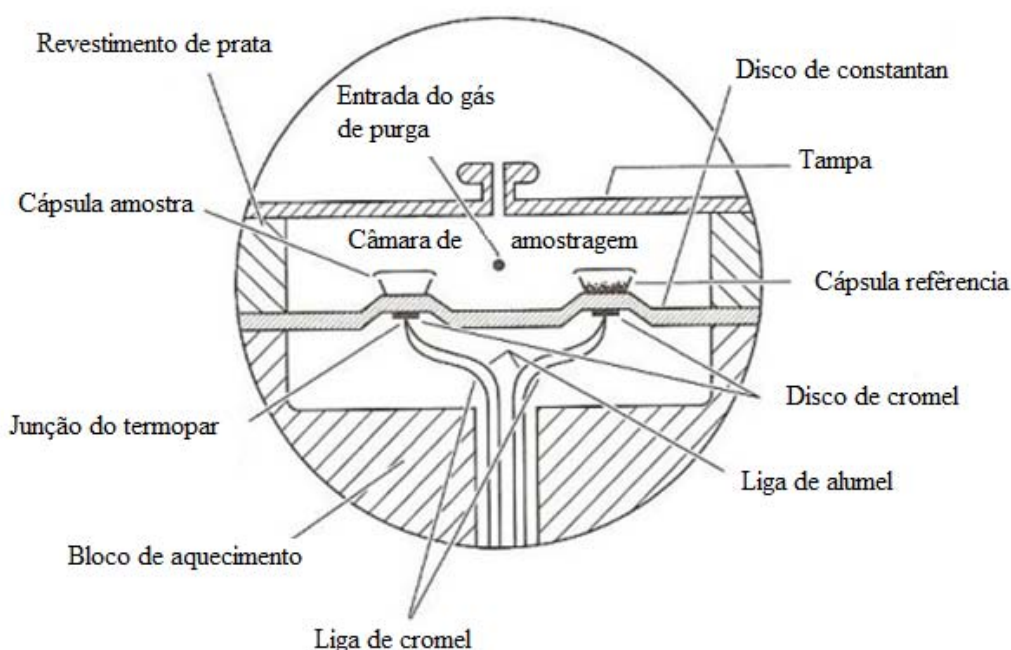


Figura 1.10: Esquema de uma célula de fluxo de calor DSC [25].

Para calibrar uma célula de fluxo de calor são utilizados padrões como o Índio (In) ou o Zinco (Zn), pois estes metais têm uma temperatura e entalpia de fusão conhecidos e bem definidos. Esta calibração deve ser feita para um determinado intervalo de temperatura e para uma determinada velocidade de aquecimento. Normalmente, para escolher a substância padrão adequada, tem-se em conta a gama de temperaturas que se pretende utilizar, e se ocorrem interações ou reacções químicas entre a substância de referência e a cápsula que a contém [23].

Este tipo de análise permite determinar, para materiais de base polimérica, a capacidade calorífica, a temperatura de transição vítrea, a cinética de cristalização, a

condutividade térmica, entre outras propriedades [27]. A Figura 1.11 mostra uma representação gráfica dos dados obtidos por análise DSC, a partir da qual é possível identificar as temperaturas de transição dos polímeros, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m).

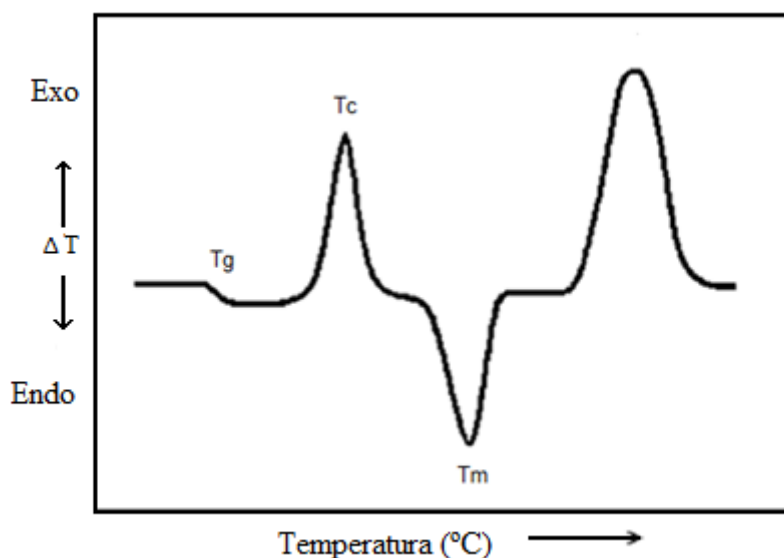


Figura 1.11: Exemplo de uma curva de análise térmica por DSC de um polímero [22].

Desta forma, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea a partir do início, a meio ou no final da transição. Para o caso de se utilizar o método de determinação da T_g no início da transição, faz-se a intersecção dos prolongamentos das discontinuidades, como se pode observar na Figura 1.12(a). No meio da transição, traçam-se as tangentes à curva antes e depois da transição e, seguidamente, traça-se uma perpendicular a essas duas rectas, sendo cortada ao meio pela curva de DSC (Figura 1.12 (b)). Por fim, quando se usa o método do final da transição, utiliza-se um método semelhante ao anterior (Figura 1.12 (c)). Contudo, o valor obtido para a temperatura de transição vítrea pode variar consoante o método utilizado [22].

Neste trabalho, determinou-se a T_g a partir do início da transição. Porém, há factores, como as características da própria amostra e outros instrumentais, que podem interferir nesta análise.

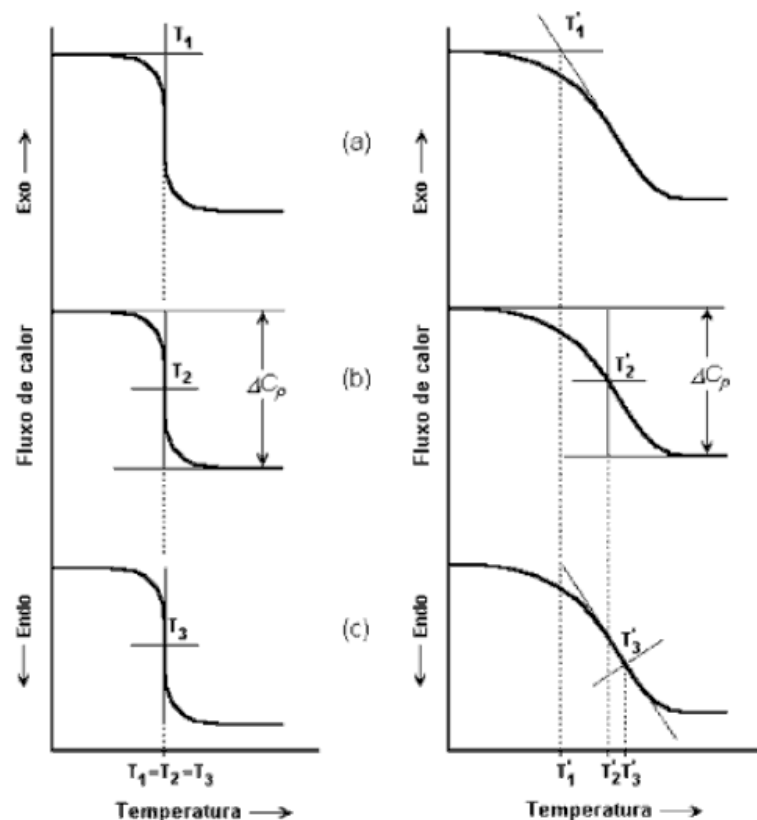


Figura 1.12: Representação esquemática dos métodos de determinação da temperatura de transição vítrea a partir de uma curva obtida por DSC através do: (a) início da transição, (b) meio da transição e (c) fim da transição [22].

1.3 Nanocompósitos contendo nanopartículas de ouro (NPs de Au)

Nos últimos anos, o ouro tem sido muito utilizado como carga inorgânica em nanocompósitos poliméricos devido às suas propriedades, nomeadamente à excelente estabilidade química [28], à elevada resistência à corrosão, à condutividade eléctrica e térmica e às propriedades ópticas [29].

O uso de NPs de ouro em nanocompósitos de matriz polimérica tem vindo a crescer devido às aplicações potenciais como materiais condutores, materiais de constante dieléctrica elevada e biomateriais, entre outros [30].

A síntese de nanocompósitos tem vindo a ser investigada utilizando vários homopolímeros, como o poliestireno, copolímeros e dendrímeros como agentes

estabilizadores ou de redução. Estes estudos têm sugerido que a adsorção física ou química entre as NPs de ouro e os polímeros podem evitar a agregação destas. Estes estudos também se têm focado na estrutura do polímero, de modo a controlar a forma, tamanho, distribuição e aplicação das NPs de ouro [30] .

Por exemplo, Kim *et al* [31] estudaram a síntese e caracterização de nanofibras constituídas por poliestireno/NPs de Au, utilizando o método “*electrospinning*”. Este método consiste em submeter um polímero, em solução, a uma diferença de potencial muito elevada, provocando a formação de uma matriz fibrosa. Kim *et al* verificaram que o diâmetro das nanofibras diminuía, gradualmente, à medida que se aumentava o teor de NPs de ouro no nanocompósito devido ao aumento da condutividade da solução PS/Au. Verificaram também que com o aumento do teor de NPs de Au a temperatura de transição vítrea diminuía, possivelmente devido ao uso de naftalenotiol utilizado para estabilizar as NPs de Au [31] posto que este reduz as interações entre moléculas de PS. Estes autores assumiram que as nanopartículas de ouro funcionavam como plastificantes, contribuindo para aumentar o volume livre e reduzir as forças intermoleculares entre as moléculas de polímero.

Relativamente ao sistema em estudo (PtBA/Au), já foram feitas algumas investigações. Cole *et al* estudaram as interações entre o polímero e o metal, bem como as suas propriedades dinâmicas [32]. Nestes estudos, verificaram que ao introduzir as nanopartículas de ouro no polímero ocorre uma diminuição da difusão das moléculas do polímero devido ao facto das nanopartículas de ouro formarem aglomerados. A distância entre as partículas é, tipicamente, inferior às dimensões das moléculas do polímero individual apesar do espaço entre os aglomerados ser maior. Assim, a interacção entre o polímero e o ouro é lenta, mas as pontes formadas por moléculas de polímero em contacto com aglomerados de NPs de Au tem um tempo de vida relativamente longo [32-33].

1.3.1 Métodos de síntese

Com o avanço da nanotecnologia, criaram-se alguns procedimentos fiáveis que permitem preparar nanopartículas metálicas de forma controlada, ou seja, obtê-las de várias formas e tamanhos. Estes dois parâmetros dependem das condições de síntese, isto é, das concentrações dos reagentes, temperatura, pH, surfactantes, entre outros [34].

Estes procedimentos baseiam-se em processos químicos e físicos. Os processos químicos são muito utilizados quando se pretende uma elevada homogeneidade morfológica para as NPs de metal. Tipicamente, os processos químicos baseiam-se em reacções redox, nas quais os sais metálicos sofrem redução em solução, na presença de agentes estabilizantes que impedem a agregação das partículas durante a nucleação e crescimento das partículas [35]. No caso das nanopartículas de ouro, estas podem ser obtidas a partir da redução de sais de ouro (III) [36].

Em 1951, Turkevitch sintetizou nanopartículas de ouro, em meio aquoso, a partir da redução do ácido cloroáurico (HAuCl_4) usando ácido cítrico [36]. O ácido cítrico é utilizado como agente redutor e estabilizante coloidal. Contudo, pode ser adicionado outro agente para funcionar como estabilizante [35]. Com este método, Turkevitch *et al* conseguiram obter nanopartículas de ouro com diâmetro médio entre 10-20 nm com um desvio padrão, aproximadamente de 10%. A partir deste estudo, puderam tirar conclusões acerca da influência da concentração de ácido cítrico, de ácido cloroáurico e da temperatura a utilizar para a síntese, comparando os colóides obtidos com outros preparados com diferentes agentes redutores [37].

Também se podem sintetizar NPs de ouro em meio orgânico, tal como nos estudos apresentados por Michel Figlarz *et al*, nos quais utilizaram o etilenoglicol como agente redutor e como solvente [38]. Este método é designado por *método do Poliol* e consiste na desidratação do etilenoglicol a altas temperaturas, formando acetaldeído que sofre oxidação a diacetal, ao mesmo tempo que ocorre a redução do ouro (III) [39].

Outro procedimento é o Método de Brust-Schiffrin, publicado em 1994, através do qual se obtém nanopartículas de ouro estáveis em meio orgânico. Estas NPs de ouro podem ser lavadas várias vezes sem ocorrer agregação irreversível. Nesta lavagem, as NPs de ouro são isoladas após a sua síntese e seguidamente dispersas em solventes orgânicos, uma vez que este método utiliza como estabilizante tióis, que estabelecem ligações fortes com o ouro (III). Neste caso, o sal de ouro é reduzido com boro-hidreto de sódio (NaBH_4) na presença de dodecanotiol (Figura 1.13) [36].

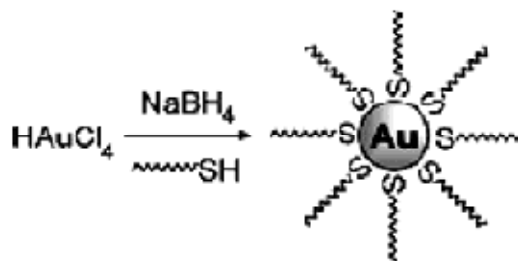


Figura 1.13: Formação de NPs de ouro a partir da redução de Au (III) pelo método do boro-hidretos na presença de tióis [36].

As mudanças de cor em colóides de ouro são indicativas do estado de agregação das partículas. Quando o colóide apresenta uma cor azul, as nanopartículas encontram-se agregadas. No caso de os colóides terem uma cor rosa, as partículas encontram-se dispersas num solvente [36].

Nos últimos anos, têm vindo a ser investigados procedimentos que permitam controlar o tamanho das NPs de ouro, um deles é o designado “*Seeding Growth*” em que são sintetizadas NPs de ouro de tamanho reduzido e, posteriormente, é realizada outra síntese em que se adiciona mais sal de ouro e agente redutor [34]. As nanopartículas de ouro formadas funcionam como centro de crescimento destas novas nanopartículas e a sua redução ocorre quase instantaneamente [34]. Outro método é dispersar precursores dos metais numa matriz polimérica, por exemplo, poli(metacrilato de metilo) e fazer incidir radiação UV [40].

Para além dos procedimentos exemplificativos aqui descritos, existem outros muito utilizados.

1.4 Contexto e objectivos do trabalho

Este trabalho teve como objectivo a síntese de compósitos de poli (acrilato de *tert*-butilo) com nanopartículas de ouro e sua caracterização através de análises térmicas e ensaios de estabilidade fotoquímica. Estas análises térmicas permitiram estudar os compósitos quanto à temperatura de transição vítrea (T_g) e também relativamente à estabilidade térmica, ou seja, à sua temperatura de degradação. Os ensaios fotoquímicos permitiram estudar o efeito da incidência da radiação solar e da radiação UV (365 nm) nos nanocompósitos, posto que estes nanocompósitos poderão ser utilizados no exterior,

estando em contacto com a radiação solar, sendo esta considerada uma das principais causas da sua degradação e desgaste [41].

Uma vez que se pretende estudar a influência do tamanho, quantidade das nanopartículas de ouro no polímero e o modo de preparação desses compósitos, utilizaram-se duas metodologias de preparação: por miniemulsão (método *in situ*) e por mistura simples dos componentes (método *ex situ*). No caso da preparação por miniemulsão, estudou-se a variação do tamanho das partículas. No caso do método *ex situ*, variou-se a razão entre a massa de partículas e a massa de polímero.

2. Parte Experimental

Quando se realizaram as experiências, teve-se em atenção as fichas de segurança dos reagentes (MSDS) utilizados. As experiências foram realizadas numa *hotte* ventilada, utilizando bata, luvas e óculos de segurança no manuseamento de produtos químicos.

2.1 Reagentes

Os reagentes e solventes químicos, indicados na Tabela 2.1 e utilizados no decorrer das experiências, foram retirados a partir dos frascos originais, sem qualquer purificação extra.

Tabela 2.1: Lista de reagentes e solventes utilizados.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
Etanol	Panreac	99,5
Tolueno	VWR	99,9
Isopropanol	Panreac	99,8
Metanol	JMGS	99,5
Tetrahidrofurano (THF)	Panreac	99,5
Etilenoglicol	Aldrich	99,0
Triocetilamina (TOA)	Fluka	$\geq 98,0$
Oleilamina (OA)	Fluka	$\geq 70,0$
Ácido cloroáurico (III) trihidratado	Sigma-Aldrich	99,9
Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)	Panreac	99,0
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	Aldrich	98,0
Hexadecano (HD)	Aldrich	99,0
Persulfato de potássio (KPS)	Panreac	98,0
Brometo de potássio (KBr)	VWR	-

O monómero utilizado, acrilato de *tert*-butilo (*t*BA), foi purificado através de uma coluna de óxido de alumínio neutro e armazenado a 4 °C. A água ultra-pura foi purificada numa unidade *Sation 8000/Sation 9000*.

2.2 Instrumentação

2.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Estas análises foram realizadas num *Dynamic Scanning Calorimeter – DSC-50 Shimadzu*, tendo sido utilizada uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de 10 °C/minuto, no intervalo de tempo de 25 a 140 °C, sob atmosfera de azoto.

2.2.2 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas sob atmosfera de azoto, a uma velocidade de 10 °C/minuto até a uma temperatura de 800 °C. Estas análises foram realizadas num *Analizador Termogravimétrico – TGA-50 Shimadzu*.

2.2.3 Espectroscopia vibracional (FTIR-ATR)

Estas análises foram realizadas num *Espectrómetro de Infravermelho – FT Mattson 7000.*, tendo sido usado para amostras sólidas o acessório de ATR Golden Gate.

Os espectros, para as amostras sólidas, foram obtidos através do acessório ATR, tendo sido registados com uma resolução de 4 cm⁻¹ e com 256 varrimentos. No caso das amostras líquidas, os espectros obtidos foram registados com uma resolução de 4 cm⁻¹ e com 128 varrimentos. Neste caso, foi necessário fazer uma preparação prévia, em que se adicionou algumas gotas de colóide de ouro ao brometo de potássio (KBr), procedeu-se à sua mistura e prensou-se, formando assim uma pastilha.

2.2.4 Espectroscopia de UV-VIS

Os espectros de absorção UV-VIS, tanto para as amostras líquidas como as amostras sólidas (reflectância difusa), foram registados num *Espectrofotómetro UV/VIS Jasco V-560*. Para o caso das soluções líquidas, usaram-se células de quartzo e como referência um solvente adequado.

2.2.5 Dispersão dinâmica de luz (DLS)

Para realizar estas medições utilizaram-se colóides e emulsões dispersas num solvente adequado, tendo sido registadas num equipamento *Zeta Sizer Nano Series*, da Malvern Instruments.

2.2.6 Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

As análises foram realizadas num microscópio *Hitachi H-9000*, operando a 200 kV para o caso dos nanocompósitos e no caso das nanopartículas de ouro a 300kV. A preparação das amostras consistiu em depositar uma gota de colóide diluído com um solvente apropriado numa grelha de cobre revestida com carbono, deixando, posteriormente, evaporar o solvente.

2.3 Síntese de nanopartículas de ouro

Na síntese das NPs de Au utilizaram-se como solventes a trioctilamina e a oleilamina, e como sal de ouro (III), o ácido cloroáurico (III) trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sendo este reduzido pelo etilenoglicol.

Na síntese do colóide de ouro (A), utilizou-se um balão de fundo redondo de três bocas, no qual foi adicionado 5 mL de trioctilamina e 15 mL de oleilamina (1:3). Esta mistura foi aquecida até 120 °C com agitação magnética, sob um fluxo de azoto. Após a temperatura estabilizar nos 120 °C, adicionou-se 5 mL de uma solução de sal de ouro (III) em etilenoglicol, com uma concentração de 0,015 M. A reacção ocorreu durante 30 minutos e, posteriormente, a solução foi arrefecida até à temperatura ambiente sob atmosfera de azoto. O esquema da montagem utilizada é apresentado na Figura 2.1.

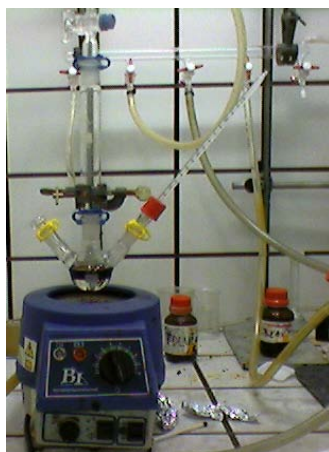


Figura 2.1: Montagem efectuada para síntese das NPs de Au.

Para o colóide de ouro (B) foi utilizado o mesmo procedimento, alterando-se a proporção de solventes, sendo agora 1:1 (TOA:OA).

No caso do colóide de ouro (C), o procedimento efectuado é semelhante aos anteriores, apenas se alterou a concentração de ouro em etilenoglicol, passando para 0,03 M e o facto de se voltar a usar este colóide para proceder a uma nova síntese. Esta é realizada a uma temperatura mais baixa (80 °C), e com uma concentração de sal de ouro (III) em etilenoglicol de 0,015 M. Na Tabela 2.2 são apresentados os parâmetros experimentais usados nas sínteses destes colóides.

Tabela 2.2: Parâmetros experimentais usados na síntese das nanopartículas de ouro.

Colóide	TOA: OA	Au/EG		T (°C)	t (min)
		C (M)	V (mL)		
A	1:3	0,015	5	120	30
B	1:1	0,015	5	120	30
C	3:1	0,030	5	120	30
		+			
		0,015	5	80	30

2.4 Preparação de nanocompósitos PtBA/Au

2.4.1 Método *ex situ*

Este método consiste na mistura simples dos componentes do nanocompósito. Para tal, pesou-se o polímero PtBA (obtido por miniemulsão) e, seguidamente, adicionaram-se as NPs de ouro previamente preparadas e dispersas em THF sob agitação magnética, ocorrendo posteriormente a evaporação deste.

Para isolar estas partículas, retirou-se uma amostra do colóide de ouro ($V \approx 0,1\text{mL}$) anteriormente preparada, colocou-se num *ependorf* e adicionou-se isopropanol:metanol (3:1). A mistura foi centrifugada a 14 000 rpm durante 15 minutos.

Na Tabela 2.3 indica-se a massa de polímero e de nanopartículas utilizadas para a preparação de cada nanocompósito.

Tabela 2.3: Massa do polímero e das nanopartículas, e respectiva proporção, utilizada para preparar os nanocompósitos pelo método *ex situ*.

	$m_{\text{polímero}}(\text{g})$	$m_{\text{nanopartículas}}(\text{mg})$	% (Au/PtBA) (w/w)
PtBA	0,1350	-	
PtBA/Au (2%)	0,1299	2,7	2
PtBA/Au (8%)	0,0495	4,0	8
PtBA/Au (12%)	0,0426	5,6	12

2.4.2 Método *in situ*

Tal como no método anterior, foi necessário proceder ao isolamento das nanopartículas de ouro. As NPs foram obtidas por centrifugação do colóide de ouro, durante 10 minutos, a 3000 rpm num tubo de 15mL.

Para preparar a miniemulsão pesou-se, num balão de *Erlenmeyer*, 0,0111 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), 0,0636 g de dodecilsulfato de sódio (SDS) e 17,7534 g de água. De seguida, adicionaram-se 4,7 mL de acrilato *t*-butilo ao tubo que continha as NPs de ouro e depois 97 μL de hexadecano (HD). Transferiu-se esta mistura para o balão de *Erlenmeyer*, que continha a fase aquosa, e colocou-se em agitação durante 30 minutos. De seguida, levou-se a emulsão ao sonicador durante 7 minutos, envolvendo o balão de *Erlenmeyer* em gelo para não ocorrer a polimerização. Em seguida, colocou-se

a emulsão no reactor com uma agitação de 500 rpm durante 20 minutos sob fluxo de azoto. À parte, preparou-se 0,0188 g de perssulfato de potássio (KPS) com 0,2513 g de água, que depois foi borbulhado em azoto de modo a remover o oxigénio presente, para, a seguir, ser adicionado à reacção. A emulsão foi colocada a 70 °C durante 4 horas. A Figura 2.2 exemplifica a montagem utilizada.



Figura 2.2: Montagem utilizada para realizar a polimerização em miniemulsão.

2.5 Estabilidade fotoquímica

2.5.1 Radiação UV

Para realizar os ensaios de estabilidade fotoquímica colocaram-se os nanocompósitos e o respectivo polímero durante 23 horas não consecutivas debaixo de uma lâmpada UV (Figura 2.3), que emite radiação a 365 nm com uma intensidade de 10 mW/cm².



Figura 2.3: Lâmpada UV de luz branca com emissão de radiação a 365 nm, com uma intensidade de 10 mW/cm².

2.5.2 Radiação solar

Para realizar este ensaio colocaram-se os nanocompósitos e o respectivo polímero em contacto com radiação solar (Figura 2.4) durante 41 horas não consecutivas entre os dias 4 e 25 de Maio, do corrente ano.

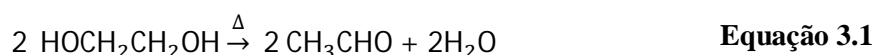


Figura 2.4: Esquema ilustrativo do ensaio de fotoquímica sob incidência de radiação solar.

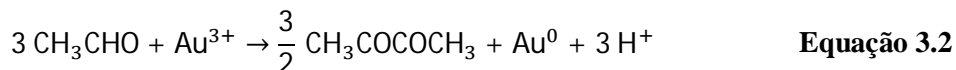
3. Resultados e Discussão

3.1 Síntese e caracterização das NPs de ouro

As sínteses das nanopartículas de ouro baseiam-se numa adaptação do método do poliol, em que se utilizou o etilenoglicol como agente redutor, e como solventes a oleilamina e a trioctilamina. Quando o etilenoglicol é submetido a uma temperatura elevada sofre desidratação, formando um acetaldeído, tal como representa a Equação 3.1.



Seguidamente, ocorre uma reacção de oxidação-redução, em que o acetaldeído é oxidado a diacetilo, e simultaneamente a redução do ouro (III) a ouro (0). Esta reacção oxidação-redução é descrita na Equação 3.2.



Quando se preparou a solução do ácido cloroáurico em etilenoglicol a sua cor era amarela e após reacção verificou-se que tinha uma cor vermelha escura.

A Figura 3.1 mostra o espectro de absorção no visível, onde se pode identificar a banda de ressonância de plasmão de superfície (SPR) característica das nanopartículas de ouro [42] Este efeito consiste na oscilação de electrões livres à superfície do metal atribuindo cor ao nanocompósito e depende do tamanho da partícula, da sua forma e constituição. Através deste efeito é possível reconhecer o estado de aglomeração, pois ocorre um deslocamento do pico de absorção para zonas de menor energia, ou seja, para comprimentos de onda superiores quando as NPs de ouro se encontram agregadas [42] . No lado direito da Figura 3.1, pode-se observar uma fotografia dos colóides estando cada um identificado.

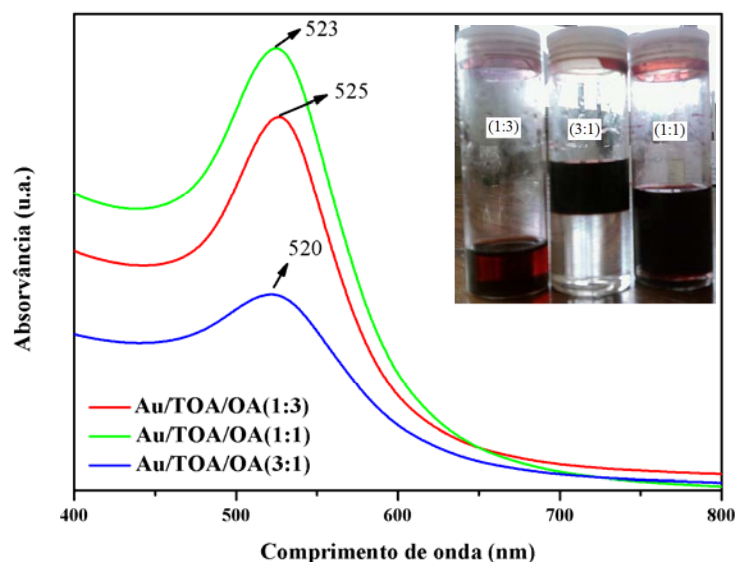


Figura 3.1: Absorção plasmônica NPs de Au dispersas em tolueno.

O tamanho médio das nanopartículas de ouro obtido por DLS foi de $(12,5 \pm 2,0)$ nm; $(9,1 \pm 1,8)$ nm e $(6,1 \pm 1,4)$ nm respectivamente para os colóides Au/TOA/OA (1:3), Au/TOA/OA (1:1) e Au/TOA/OA (3:1). Estes valores correspondem aos diâmetros hidrodinâmicos das NPs. Os valores obtidos por TEM são $(11,0 \pm 3,3)$ nm; $(8,4 \pm 6,2)$ nm e $(7,1 \pm 3,4)$ nm, respectivamente, para os colóides Au/TOA/OA (1:3), Au/TOA/OA (1:1) e Au/TOA/OA (3:1). Na Figura 3.2 observam-se as imagens obtidas por TEM para os colóides Au/TOA/OA (1:1), Au/TOA/OA (3:1) e verifica-se que o colóide Au/TOA/OA (1:1) apresenta uma grande variedade de tamanhos, daí exibir maior desvio padrão, havendo um tamanho dominante de $(6,0 \pm 2,5)$ nm.

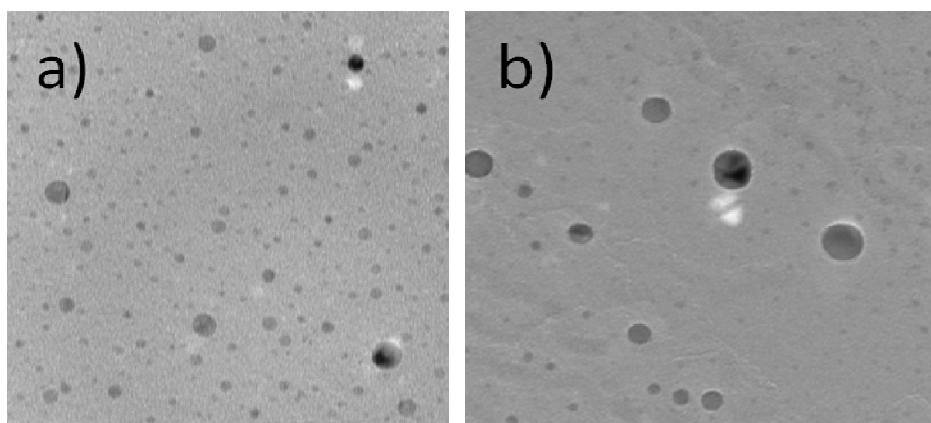


Figura 3.2: Imagens dos colóides de ouro a) Au/TOA/OA (1:1) e b) Au/TOA/OA (3:1) obtidos por TEM.

As NPs de ouro foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR), sendo os respectivos espectros comparados com os dos solventes utilizados (Figura 3.3).

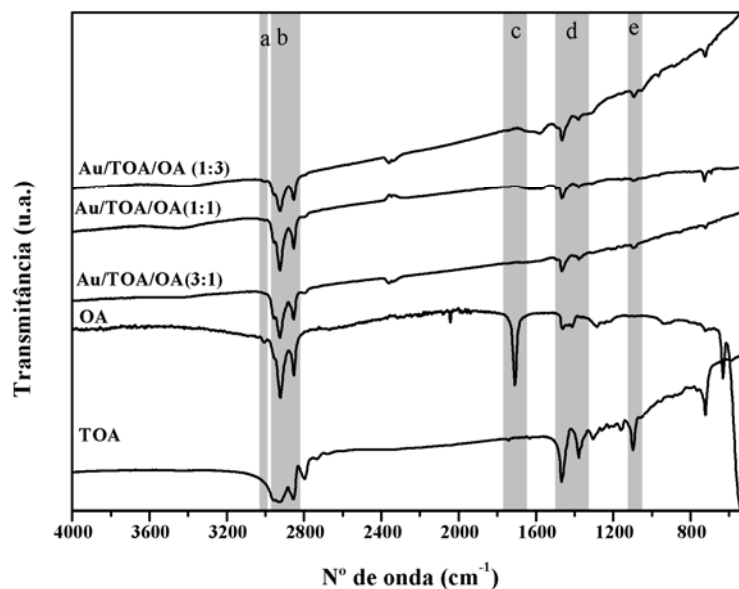


Figura 3.3: Caracterização da superfície das NPs de ouro.

Neste espectro é possível identificar cinco bandas, a banda (a) que é específica da oleilamina e corresponde à elongação da ligação ($=C-H$) a $\sim 3008\text{ cm}^{-1}$, a banda (b) à elongação ($C-H$) a $\sim 2923\text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 2853\text{ cm}^{-1}$, a banda (c) à deformação da ligação ($N-H$) a 1709 cm^{-1} e banda (d) à deformação da ligação ($C-H_3$) a $\sim 1466\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ e, por fim, a banda (e) é típica da trioctilamina e corresponde à elongação da ligação ($C-N$) a $\sim 1097\text{ cm}^{-1}$.

Comparando os espectros das amostras com os solventes puros pode-se afirmar que tanto a OA como a TOA se encontram a estabilizar as NPs de ouro, pois observam-se, nas NPs de ouro, bandas características da OA e da TOA, tais como a banda (a) e (e).

3.2 Síntese e caracterização de nanocompósitos PtBA/Au

O método *ex situ* consiste em adicionar as nanopartículas de ouro ao polímero, na presença de um solvente orgânico. Neste trabalho foi utilizado o THF já que tem a capacidade de dissolver o polímero. Após ocorrer evaporação do solvente verificou-se a formação de um filme incolor transparente (PtBA *ex situ*).

Para preparar estes nanocompósitos utilizou-se Au/TOA/OA (1:3), em que se variou a massa de nanopartículas no nanocompósito, utilizando 2%, 8% e 12% de NPs nos nanocompósitos. Observou-se que os filmes apresentavam uma cor roxa em comparação com o filme de polímero (PtBA).

Os espectros de absorção dos nanocompósitos foram registados em modo de reflectância difusa e posteriormente convertidos para absorvância (Figura 3.4). O máximo de absorção da banda de SPR é, para os nanocompósitos com 2%, 8% e 12% de teor de ouro, respectivamente 525, 529 e 528 nm. Verifica-se ainda que ocorreu um deslocamento da banda de SPR para comprimentos de onda maiores quando comparados com o Au/TOA/OA (1:3), justificando assim a mudança de cor ocorrida. Este deslocamento pode dever-se a uma ligeira aglomeração das partículas de ouro.

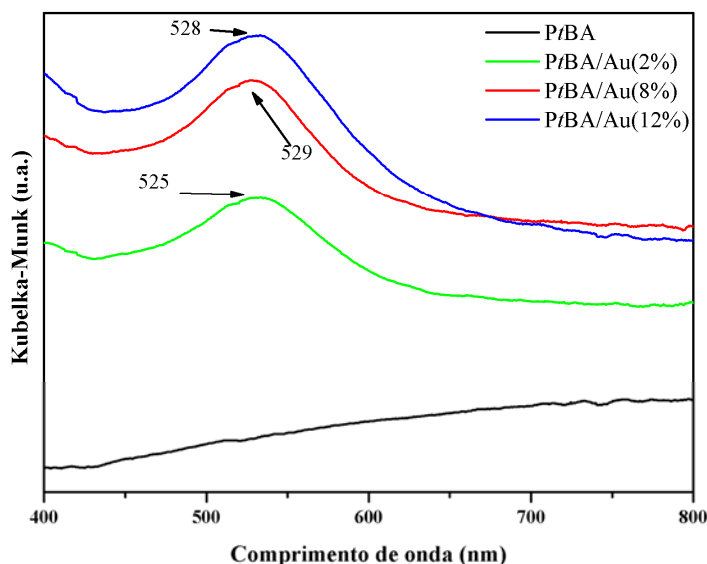


Figura 3.4: Absorção plasmónica dos nanocompósitos preparados com Au/TOA/OA (1:3), e comparação com o polímero.

Os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR). Na Figura 3.5, encontram-se representados os espectros de infravermelho do PtBA e dos nanocompósitos e verifica-se que os espectros dos nanocompósitos apresentam as mesmas bandas vibracionais, o que significa que não houve mudança na estrutura do polímero.

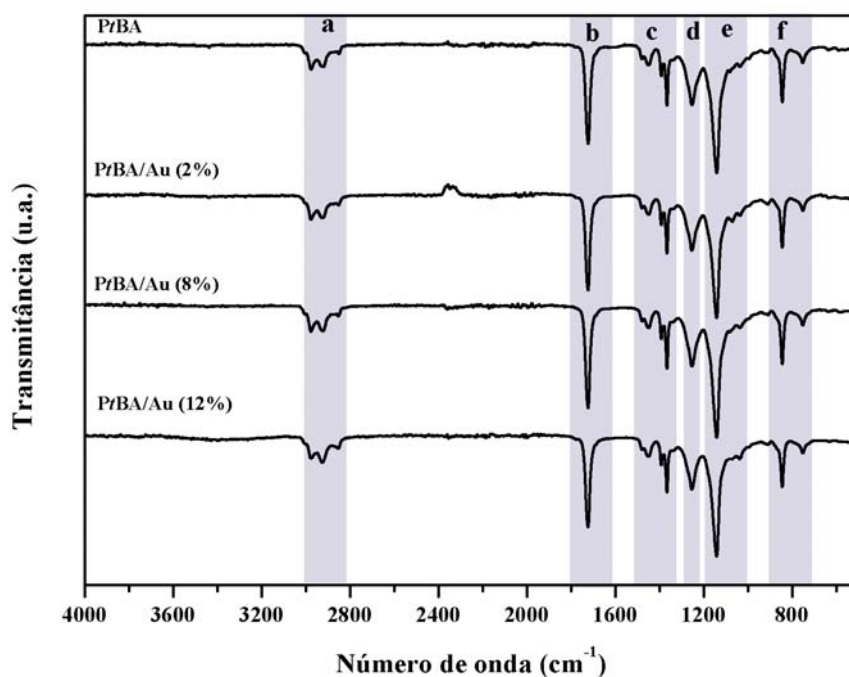


Figura 3.5: Espectro de infravermelho dos nanocompósitos (método *ex situ*) e do polímero.

A partir do espectro anterior é possível identificar seis bandas, a banda (a) corresponde à elongação da ligação (C-H₃) a $\sim 2974\text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$, a banda (b) que corresponde à elongação da ligação (C=O) a $\sim 1724\text{ cm}^{-1}$, a banda (c) à sua deformação, sendo esta uma ligação específica do grupo *tert*-butilo a $\sim 1367\text{ cm}^{-1}$. A banda (d) corresponde à elongação da ligação (C-O) a $\sim 1252\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A banda (e) corresponde à deformação da ligação (C-(C=O)-O) a $\sim 1142\text{ cm}^{-1}$ e, por último, a banda (f) corresponde à deformação da ligação (C-H), conferida pelo grupo *tert*-butilo a $\sim 844\text{ cm}^{-1}$. Com base no espectro anterior, pode-se observar que não se encontram nenhuma das bandas das amins utilizadas para estabilizar as NPs. Isto pode dever-se à quantidade de polímero ser maior do que as amins, tapando essas bandas.

O método *in situ* consiste em adicionar as nanopartículas de ouro ao monómero e só depois ocorrer a polimerização. Este tipo de polimerização consiste em usar monómeros

insolúveis ou pouco solúveis em água na presença de um agente hidrófobo (co-estabilizador), um surfactante, e um iniciador.

Foi realizada uma polimerização na ausência de nanopartículas para ser a base de comparação, tendo sido usado como monômero o acrilato *tert*-butilo, como iniciador o persulfato de potássio (KPS), como agente hidrófobo o hexadecano (HD), como surfactante o dodecilsulfato de sódio (SDS) e o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para ajustar o pH. O grau de conversão desta polimerização foi de 49,7% e a emulsão é constituída por partículas de polímero ($91,0 \pm 21,0$) nm obtido por DLS, sendo este valor influenciado pela presença de polímero livre na emulsão. Este polímero (PtBA) apresenta cor branca e tem um peso molecular médio ponderal de 894 563 Da e um índice de polidispersividade de 1,2.

No caso da preparação dos nanocompósitos, adicionaram-se as nanopartículas à fase orgânica, isto é, juntamente ao monômero e ao agente hidrófobo. Prepararam-se três nanocompósitos: PtBA/Au (1:3), PtBA/Au (1:1), PtBA/Au (3:1) com diferentes colóides de ouro: Au/TOA/OA (1:3), Au/TOA/OA (1:1), Au/TOA/OA (3:1), respectivamente, em que se variou o tamanho de nanopartículas.

Observando os nanocompósitos, verificou-se que estes tinham cor, o que é uma indicação da presença das nanopartículas e pode ser comprovada através do espectro da absorção (Figura 3.6), pois observa-se a banda de SPR. Todos os espectros obtidos para estes nanocompósitos e polímero foram registados em modo de reflectância difusa e convertidos para absorvância.

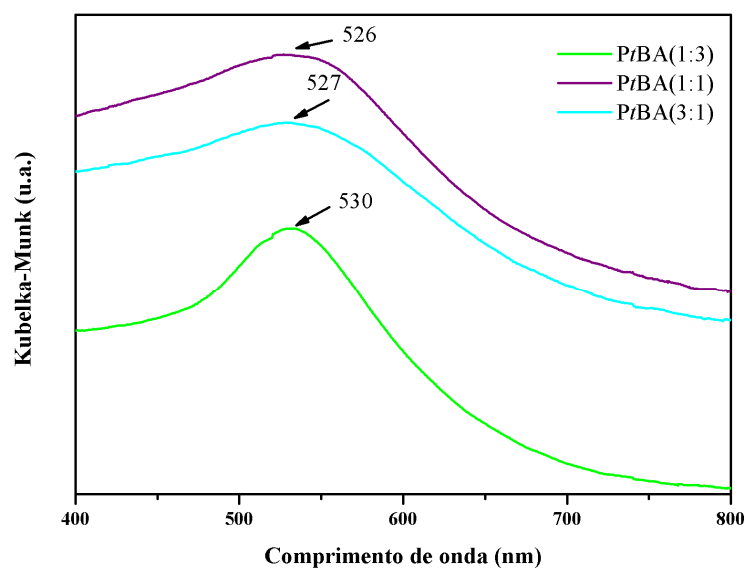


Figura 3.6: Absorção plasmônica dos nanocompósitos obtidos pelo método *in situ*.

Para o nanocompósito PtBA/Au (1:3), obteve-se um grau de conversão de 89,5%, e esta amostra apresenta uma cor roxa, tendo um máximo de absorção em 530nm. Verifica-se um deslocamento da banda de SPR para valores de maior comprimento de onda, quando comparado com o espectro de absorção do Au/TOA/OA (1:3).

O nanocompósito PtBA/Au (1:3) foi observado por TEM e verificou-se que as nanopartículas ficaram encapsuladas no polímero como se pode ver na Figura 3.7 e que o nanocompósito continha NPs de Au aglomeradas. O tamanho das partículas de compósito obtido por TEM foi de $(207,0 \pm 35,5)$ nm, apesar de se ter obtido um tamanho de $(69,3 \pm 31,6)$ nm) através de DLS. Esta diferença de tamanhos está relacionada com o facto de a emulsão conter polímero livre, contribuindo para a estimativa do tamanho.

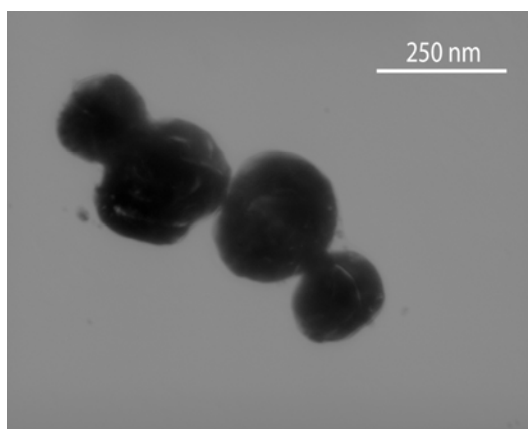


Figura 3.7: Imagem do nanocompósito PtBA/Au (1:3) obtido por TEM.

Para o nanocompósito PtBA/Au (1:1) obteve-se um grau de conversão de 85,5%, tendo este cor vermelha escura devido a ter um máximo de absorção a 526 nm. Verifica-se que ocorreu um deslocamento da banda SPR quando comparado com o espectro de absorção do Au/TOA/OA (1:1). Este nanocompósito apresenta um diâmetro hidrodinâmico de $(67,9 \pm 22,6)$ nm obtido por DLS, sendo este valor influenciado pelo facto de na emulsão existir polímero livre, contribuindo para a estimativa do tamanho médio.

Por fim, o nanocompósito PtBA/Au (3:1) apresenta uma cor avermelhada devido a ter um máximo de absorção a 527 nm e verifica-se que ocorreu um deslocamento da banda SPR, quando comparado com o espectro do Au/TOA/OA (3:1). Para este nanocompósito, obteve-se um grau de conversão de 74,3% e este apresenta um tamanho de $(76,7 \pm 26,0)$ nm obtido por DLS, sendo este valor também influenciado pela presença de polímero livre.

Estes nanocompósitos também foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (Figura 3.8) e apresentam as mesmas bandas vibracionais que os nanocompósitos obtidos pelo método *ex situ*. Neste espectro também não se conseguem observar as bandas das aminas devido ao facto de ter maior teor de polímero do que de NPs de ouro no nanocompósito.

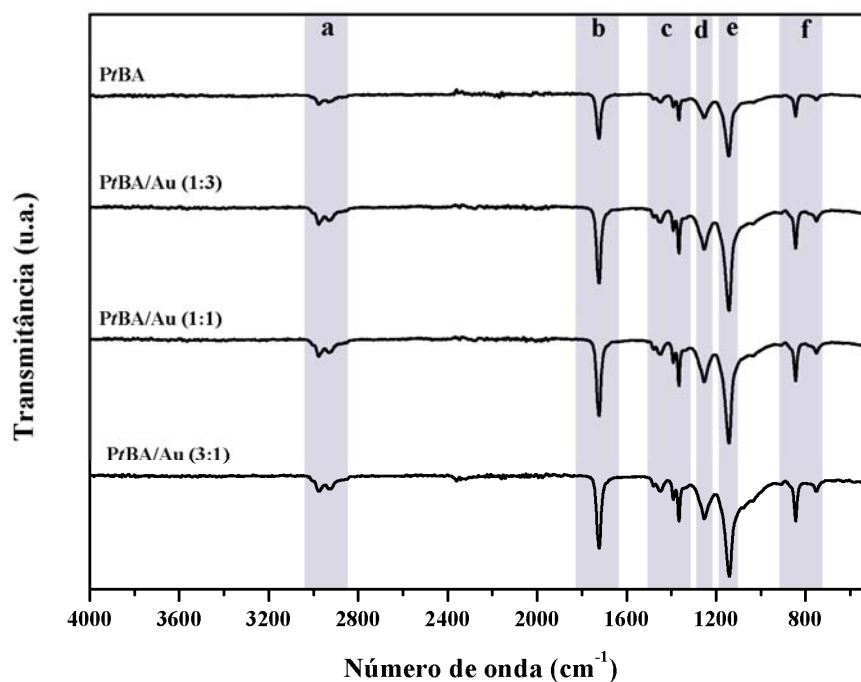


Figura 3.8: Espectro de infravermelho dos nanocompósitos (método *in situ*) e do polímero.

3.2.1 Análises térmicas

Realizaram-se análises térmicas aos nanocompósitos de modo a poder avaliar as suas propriedades térmicas, nomeadamente, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a estabilidade térmica, isto é, a sua degradação térmica. Assim, efectuou-se uma DSC para poder estudar o efeito das nanopartículas e o método de preparação ao nível da temperatura de transição vítrea. A Figura 3.9 apresenta a DSC do nanocompósito PtBA/Au (2%) e do PtBA, em que a T_g se encontra a 33,2 °C e a 42,7 °C, respectivamente. Para realizar esta DSC foi feito um aquecimento seguido de um arrefecimento como se verifica na Figura 3.9.

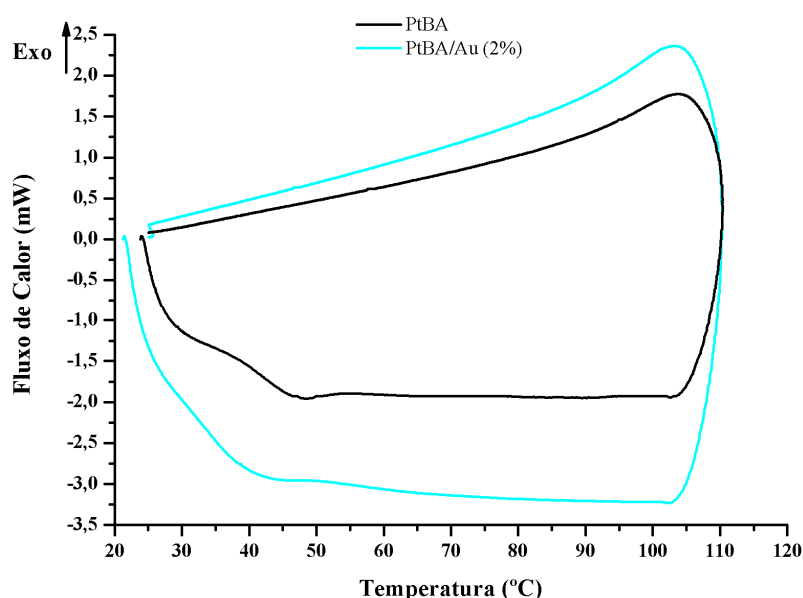


Figura 3.9: Curvas DSC do PtBA/Au (2%) e do PtBA, obtidos pelo método *ex situ*.

Outro exemplo de curvas DSC está representado na Figura 3.10 para o PtBA e PtBA/Au (1:3), em que a T_g ocorre a 45,6 °C e 44,7 °C, respectivamente.

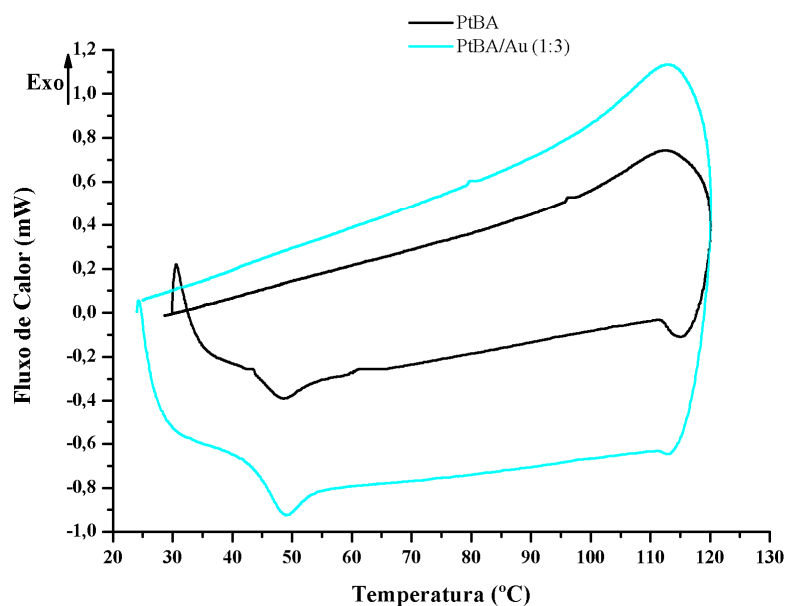


Figura 3.10: Curvas DSC obtida para o nanocompósito PtBA/Au (1:3) e PtBA, preparado através do método *in situ*.

As restantes curvas obtidas por DSC para os restantes nanocompósitos podem ser consultadas no Anexo A, encontrando-se compilados os valores das T_g obtidos a partir dessas curvas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores da T_g para as várias amostras.

	Método <i>ex situ</i>				Método <i>in situ</i>			
	PtBA	PtBA/Au (2%)	PtBA/Au (8%)	PtBA/Au (12%)	PtBA	PtBA/Au (1:3)	PtBA/Au (1:1)	PtBA/Au (3:1)
T_g (°C)	42,7	33,2	36,8	38,8	45,6	44,7	34,8	39,6

Observando os valores das temperaturas de transição vítreas para o PtBA obtido pelos métodos *ex situ* e *in situ* e para os nanocompósitos PtBA/Au (2%) e PtBA/Au (1:3), verifica-se que o método *in situ* apresenta valores superiores ao método *ex situ*. Isto sugere que o método de preparação é crucial para o valor da T_g , pois são métodos de preparação diferentes, apesar de no método *ex situ* se usar o polímero obtido por miniemulsão. Para além disso, no método *ex situ* ocorre dissolução do polímero, em que as moléculas de solvente vão afastar as cadeias poliméricas, enfraquecendo as interações intermoleculares. Além disso, à medida que o solvente evapora, as cadeias

reajustam-se aleatoriamente, aumentando o volume livre e diminuindo, possivelmente, as ligações intermoleculares entre partículas de polímero e, consequentemente, a T_g diminui.

Comparando só os nanocompósitos obtidos pelo método *ex situ*, verifica-se que ocorreu uma diminuição das temperaturas de transição vítreas em comparação com a matriz. Isto sugere ser o efeito da presença das NPs de ouro, uma vez que poderão estar a contribuir para reduzir as interações entre moléculas de PtBA, devido ao uso das aminas como estabilizadores. Verifica-se também que com o aumento do teor de ouro nos nanocompósitos a T_g aproxima-se mais da T_g do polímero. Cole *et al* [32] verificaram que as interações entre o polímero e as nanopartículas de ouro é um processo lento mas quando ocorrem ligações com aglomerados, estas ficam mais fortes, sendo necessário fornecer mais energia para provocar o movimento da cadeia, levando a um aumento da T_g . Assim, à medida que se aumenta o teor de NPs de ouro há maior probabilidade de se encontrar agregados.

No caso dos nanocompósitos preparados por miniemulsão, verificou-se que as temperaturas de transição vítreas eram inferiores às do polímero tal como sucedeu no caso anterior. Assumindo como tamanho dominante do Au/TOA/OA (1:1) ($6,0 \pm 2,5$) nm, verifica-se que a T_g diminui à medida que se diminui o tamanho das NPs.

Em suma, verificou-se que as curvas DSC dos nanocompósitos preparados através do método *in situ* se encontram mais bem definidas, isto é, a temperatura de transição vítrea é bastante saliente, isto deve-se às propriedades dos nanocompósitos. Como as curvas DSC dos nanocompósitos obtidos *ex situ* não ficaram bem definidas, foi necessário realizar uma aproximação para obter as temperaturas de transição vítreas. Efectuou-se o recozimento das amostras para averiguar o comportamento dos nanocompósitos, isto é, da T_g , verificou-se que não ocorreram alterações significativas no valor da T_g .

Quanto à análise termogravimétrica, verificou-se que o PtBA se decompõe em quatro fases. A primeira fase consiste na quebra do grupo *tert*-butilo com formação de um poli(ácido acrílico) e libertação de isobuteno. A seguir, ocorre desidratação do poli(ácido acrílico) e formação de um anidrido cíclico, tal como se pode observar na Figura 3.11 [43-44].

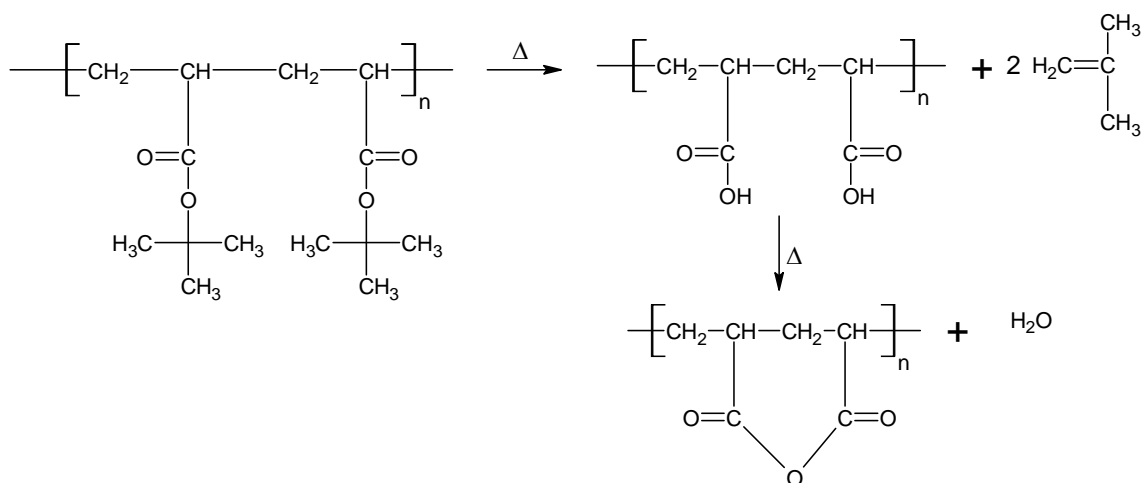


Figura 3.11: Mecanismo das duas primeiras fases da degradação térmica do PtBA [43].

Após a formação do anidrido cíclico ocorre descarboxilação e cisão da cadeia, levando à decomposição do polímero.

As Figuras 3.12 e 3.13 representam as curvas TGA obtidas para o PtBA e para o nanocompósito PtBA/Au (1:3), e verifica-se que a decomposição térmica se realiza, principalmente, em quatro etapas.

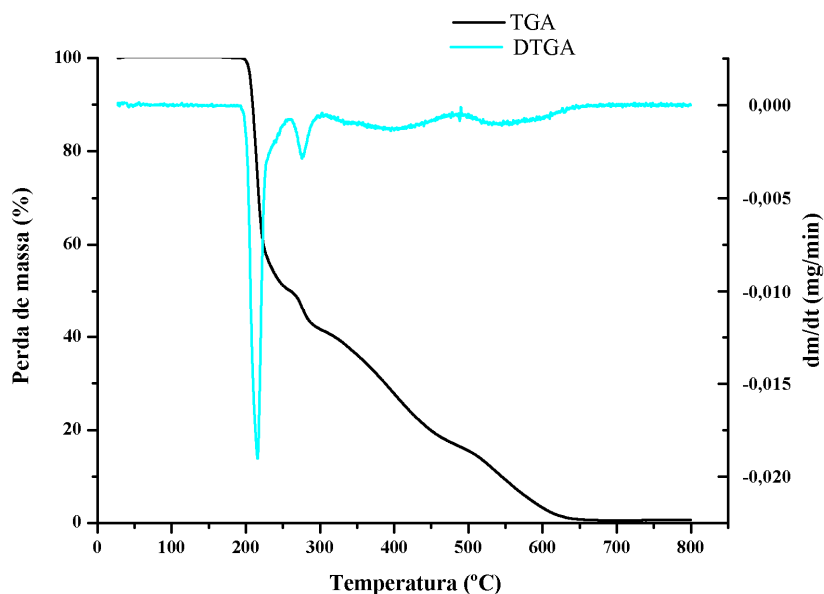


Figura 3.12: Curva TGA obtida para o PtBA (*in situ*).

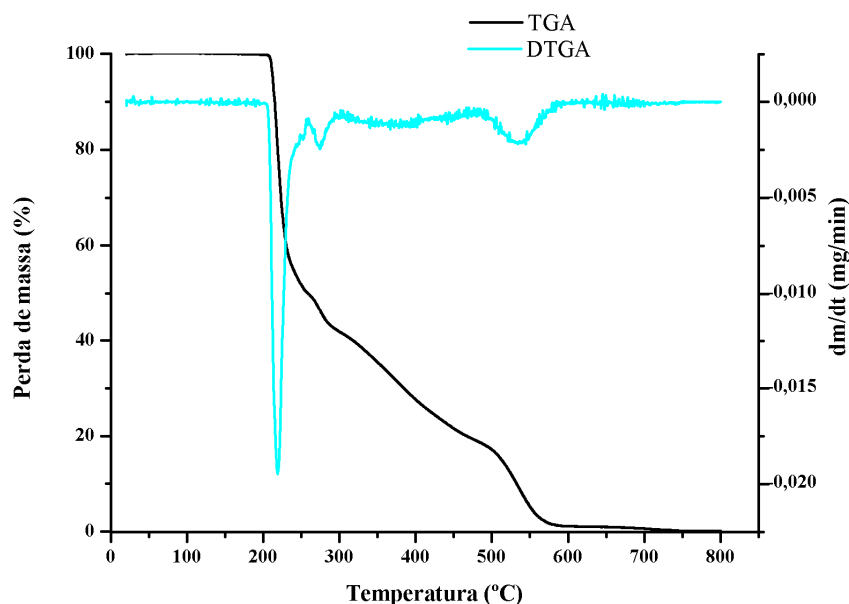


Figura 3.13: Curva TGA obtida para o nanocompósito PtBA/Au (1:3).

As restantes curvas TGA encontram-se no Anexo B.

A partir das curvas TGA, verifica-se que as amostras continham um pouco de humidade, aumentando assim a perda de massa do primeiro estágio. Na Tabela 3.2 são apresentados os intervalos de temperatura e perda de massa retirados a partir das curvas TGA e DTGA dos nanocompósitos e respectivos polímeros em comparação com os valores da perda de massa obtidos por estequiometria.

Pela estequiometria das reacções e tendo em conta as perdas de massa e respectivos intervalos de temperatura obtidos pelas curvas TGA (Tabela 3.2), verifica-se que o primeiro estágio está de acordo com a perda dos grupos *t*-butilo, ca 43,8 % (valor teórico). Em seguida, o segundo estágio corresponde à libertação de água, ca 7,0 %. O terceiro corresponde à cisão da cadeia, ca 32,0 % e, por último, a descarboxilação, ca 17,2 %.

Verifica-se também que as curvas TGA estabilizaram, excepto a do nanocompósito PtBA/Au (8%) devido, possivelmente, a algum problema com a amostra. Com base no estudo *de la Fuente et al* a desidratação do poli(ácido acrílico) ocorre a temperaturas superiores a 200 °C, a descarboxilação ocorre, principalmente, acima de 250 °C, havendo libertação de água e de dióxido de carbono até 500 °C [44]. A cisão da cadeia ocorre acima de 350 °C.

Comparando os valores do início da decomposição dos nanocompósitos obtidos pelo método *ex situ* e o respectivo polímero, verifica-se que a decomposição começa mais

tarde para os nanocompósitos. Isto sugere ser o efeito da presença das NPs de Au, uma vez que as NPs de Au também vão absorver o fluxo de calor, retardando assim o início da decomposição térmica do polímero.

Verifica-se ainda que na curva TGA dos nanocompósitos PtBA/Au (2%), PtBA/Au (8%) e PtBA/Au (13%), a segunda etapa da decomposição não é muito saliente, por isso foi considerada juntamente com a primeira etapa. Isto acontece, provavelmente, devido ao modo de preparação, já que por este método há formação de um filme polimérico.

No caso do método *in situ*, também se verifica que os nanocompósitos possuem uma temperatura de degradação mais elevada devido, eventualmente, à presença das nanopartículas.

Assim, com base nestes resultados, pode-se afirmar que as nanopartículas de ouro melhoram a estabilidade térmica destes nanocompósitos, uma vez que retardam o início da decomposição.

Tabela 3.2: Intervalos de temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos e respectivos polímeros e variação de massa para as quatro etapas.

	1ºEstágio		2ºEstágio		3ºEstágio		4ºEstágio		Δ_{massa} (%)
	ΔT (°C)	Δ_{massa} (%)	ΔT (°C)	Δ_{massa} (%)	ΔT (°C)	Δ_{massa} (%)	ΔT (°C)	Δ_{massa} (%)	
Perda de massa (teórica)		43,8		7,0		32,0		17,2	
PtBA (<i>ex situ</i>)	209 267	52,0	262 307	8,0	307 486	24,1	486 680	16,0	100
PtBA/Au (2%)	234 268		49,0		268 475	33,7	475 687	17,1	99,8
PtBA/Au (8%)	221 302		55,1		302 523	27,8	523 800	12,2	98,1
PtBA/Au (12%)	227 306		57,6		306 483	25,8	483 698	14,6	98,0
PtBA (<i>in situ</i>)	199 262	50,4	262 309	8,9	309 483	24,2	483 664	16,2	99,7
PtBA/Au (1:3)	207 260	50,1	260 304	8,5	304 469	21,6	469 741	19,6	99,8
PtBA/Au (1:1)	230 270	49,8	270 309	9,3	309 476	22,7	476 711	16,8	98,6
PtBA/Au (3:1)	202 258	49,1	258 304	9,2	304 483	25,8	483 674	13,4	97,5

3.2.2 Estabilidade fotoquímica

Outro aspecto abordado nesta dissertação é a estabilidade fotoquímica dos nanocompósitos em estudo. Para isso, estes foram submetidos à incidência de radiação ultravioleta (UV) e solar e, posteriormente, caracterizados por espectroscopia vibracional (FTIR-ATR).

A Figura 3.14 representa o espectro de infravermelho obtido durante a incidência da radiação UV.

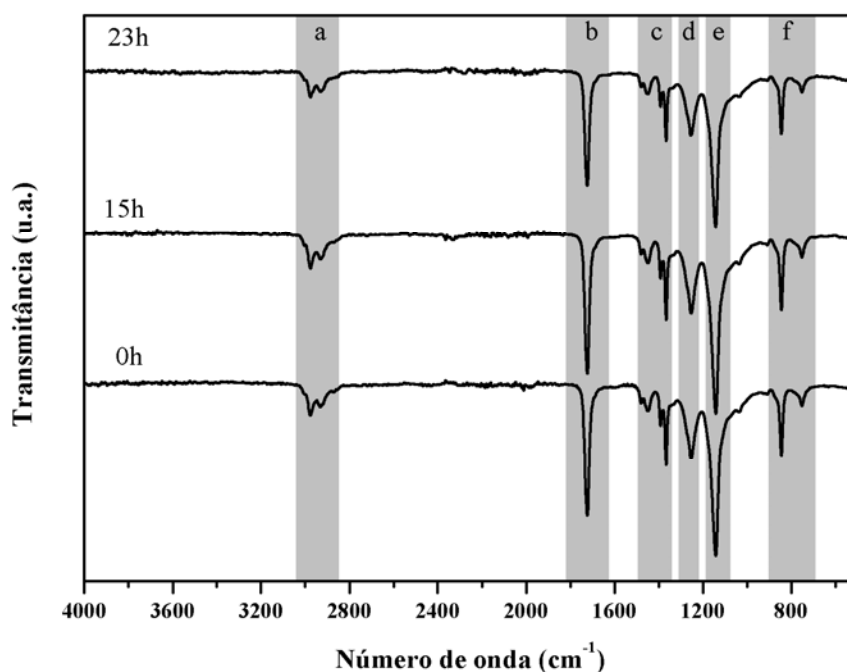


Figura 3.14: Espectros de infravermelho do nanocompósito PtBA/Au (1:3) antes e após incidência de radiação UV.

Analisando o espectro não se verifica o aparecimento de novas bandas vibracionais após exposição, nem desvios significativos da posição das bandas dentro da resolução escolhida para a medida. Isto também se observa para os restantes nanocompósitos e polímero. Para além disso, não verificaram diferenças significativas nas intensidades relativas após a incidência de radiação UV. Estes resultados sugerem que, nestas condições, a matriz polimérica é estável, já que não ocorreram alterações da estrutura do polímero.

Realizou-se espectroscopia UV-VIS nas amostras para verificar se tinha ocorrido alguma alteração nos nanocompósitos. A Figura 3.15 representa o espectro de absorção

no visível do nanocompósito PtBA/Au (12%) antes e depois da incidência da radiação UV. Os espectros dos restantes nanocompósitos encontram-se no Anexo D.

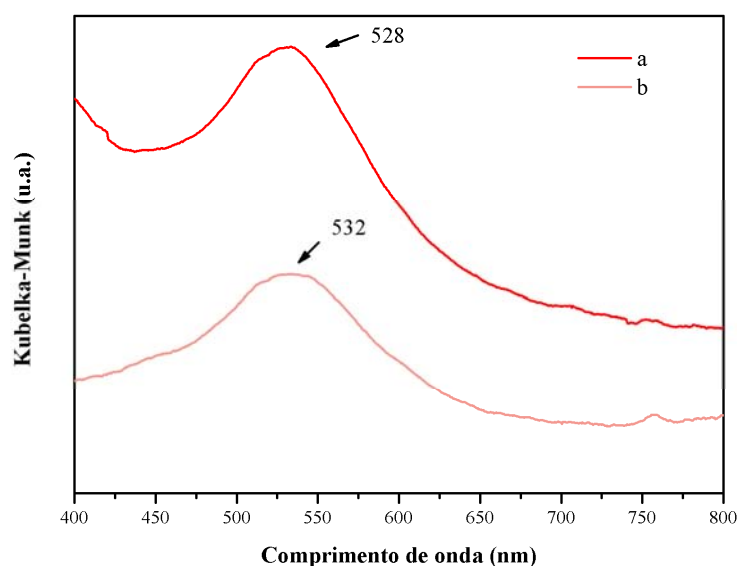


Figura 3.15: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (12%) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.

A partir do espectro anterior verifica-se que houve deslocamento da banda de SPR, para valores de absorvância superiores, este deslocamento sugere que as partículas aglomeraram. A Tabela 3.3 apresenta a comparação entre os comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorção antes e depois da incidência dos raios UV.

Tabela 3.3: Comparação dos comprimentos de onda antes e depois da incidência de radiação UV.

	Método <i>ex situ</i>			Método <i>in situ</i>		
	PtBA/Au (2%)	PtBA/Au (8%)	PtBA/Au (12%)	PtBA/Au (1:3)	PtBA/Au (1:1)	PtBA/Au (3:1)
λ_{inicial} (nm)	529	525	528	530	526	527
λ_{final} (nm)	533	528	532	-	523	539

Tal como já foi mencionado, de maneira geral, ocorreu um deslocamento da banda de SPR para valores de comprimento de onda superiores indicando assim que as NPs agregaram. Contudo, para o nanocompósito PtBA/Au (1:1), a banda de SPR deslocou-

se para valores inferiores, não tendo explicação para tal efeito. Para o PtBA/Au (1:3), não foi possível realizar o espectro pois não havia amostra suficiente.

A Figura 3.16 representa o espectro para o nanocompósito PtBA/Au (1:3) e os restantes espectros encontram-se no Anexo C.

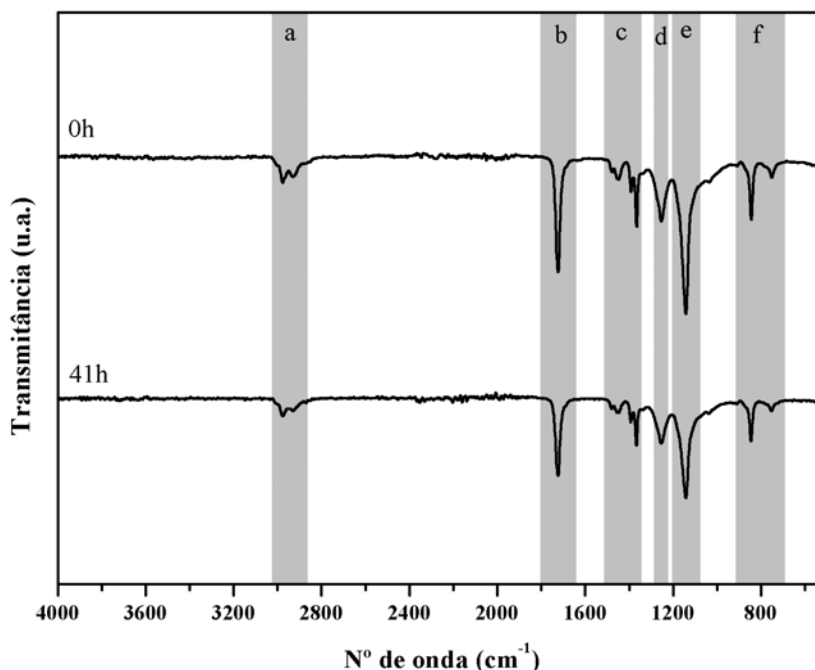


Figura 3.16: Espectros de infravermelho do PtBA/Au (1:3) antes e após incidência de radiação solar

A partir do espectro de infravermelho anterior também não se verifica o aparecimento de novas bandas vibracionais nem desvios significativos na posição das bandas dentro da resolução escolhida para a medida. Além disso, não se verificaram diferenças significativas nas intensidades relativas. Assim, pode-se concluir que, nestas condições, a matriz não sofreu qualquer alteração da sua estrutura, nem alterações significativas nas intensidades relativas, indicando que é estável. Também se realizou espectroscopia de UV-VIS.

Na Figura 3.17 está o espectro de absorção no visível do nanocompósito PtBA/Au (12%).

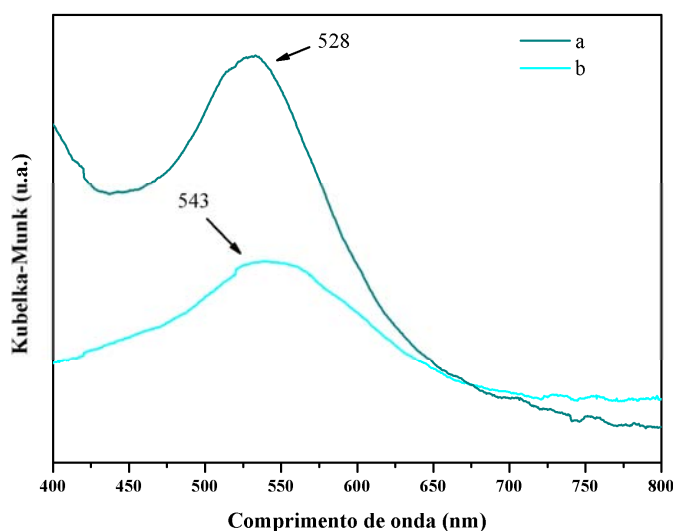


Figura 3.17: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (12%) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.

Com base no espectro, verifica-se que houve um deslocamento da banda de SPR para valores de absorção superiores, o que sugere que as nanopartículas se agregaram. Por exemplo, no nanocompósito PtBA/Au (1:3) verificou-se alteração de cor, isto é, encontravam-se regiões mais escuras e outras mais claras. Os espectros de absorção dos restantes nanocompósitos encontram-se no Anexo D, estando compilado na Tabela 3.4 o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção.

Tabela 3.4: Comparação dos comprimentos de onda onde ocorre o máximo de absorção antes e depois da incidência de radiação solar.

	Método <i>ex situ</i>			Método <i>in situ</i>		
	PtBA/Au (2%)	PtBA/Au (8%)	PtBA/Au (12%)	PtBA/Au (1:3)	PtBA/Au (1:1)	PtBA/Au (3:1)
λ_{inicial} (nm)	525	529	528	530	526	527
λ_{final} (nm)	527	536	543	546	530	528

No entanto, para o nanocompósito PtBA/Au (3:1) verifica-se que não houve deslocamento da banda de SPR, pois a diferença entre os valores de comprimento de onda antes e após a incidência da radiação está dentro da gama de erro do aparelho.

4. Conclusões e Trabalho Futuro

Este trabalho permitiu estudar o efeito das NPs de ouro em matriz polimérica e verificou-se que tanto o tamanho como a quantidade de NPs influencia as propriedades desse nanocompósito, tais como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de decomposição.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que, consoante o método de preparação dos nanocompósitos, estes adquirem propriedades específicas, das quais a alteração da temperatura de transição vítrea. Isto verificou-se, por exemplo, para os nanocompósitos PtBA/Au (2%) ($T_g = 33,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) e PtBA/Au (1:3) ($T_g = 44,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) preparados pelos métodos *ex situ* e *in situ*, respectivamente. Verificou-se também que as T_g dos nanocompósitos são mais baixas do que a T_g do polímero, devido, possivelmente, à presença das NPs de ouro, uma vez que estas poderão contribuir para o enfraquecimento das ligações entre moléculas as de PtBA. Verificou-se ainda que à medida que se aumentava o teor de NPs de ouro, a T_g aproximava-se da T_g do polímero, uma explicação possível é o facto de os agregados de NPs se ligaram às moléculas de polímero, estabelecendo ligações mais fortes, em comparação com a ligação de uma NP com uma molécula de polímero.

Outro aspecto abordado neste trabalho foi relativamente à estabilidade térmica destes nanocompósitos, para isso realizou-se TGA e verificou-se que os nanocompósitos começavam a decompor-se mais tarde em relação ao polímero, o que sugere que as NPs de ouro são responsáveis por esse efeito, melhorando assim a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Relativamente aos ensaios de estabilidade fotoquímica, verifica-se que nas condições utilizadas não ocorreu alteração da estrutura da matriz polimérica, visto que através dos espectros de infravermelho não se verificou o aparecimento de novas bandas vibracionais, nem deslocamento significativo da posição das bandas. No entanto, de maneira geral, verificou-se que a incidência de radiação UV e solar provocou agregação das NPs de Au nos nanocompósitos, já que ocorreu um deslocamento da banda de SPR para comprimentos de onda superiores.

Para trabalho futuro, sugere-se a realização de estudos cinéticos de cristalização dos nanocompósitos, estudos mais aprofundados acerca da estabilidade fotoquímica dos nanocompósitos, pois, neste caso, foi realizada uma abordagem na qual se pretendeu a

4. Conclusões e Trabalho Futuro.

simulação de uma situação real a que estes nanocompósitos pudessem estar sujeitos. Para tal aconselha-se a ter em consideração o efeito da temperatura e condições mais controladas.

5. Bibliografia

- [1] Nalwa, H. S., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. **2000**, USA, Academic Press.
- [2] *National Nanotechnology Initiative*. [citado 2009 Dezembro]; Disponível em: <http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>.
- [3] Bhushan, B., *Springer handbook of nanotechnology*. **2007**, Columbus Springer
- [4] Nanox, *O domínio da Nanotecnologia*. [citado 2010 Fevereiro]; Disponível em: <http://www.nanox.com.br/tecnologia.asp>.
- [5] Esteves, A. C. C.;Barros-Timmons, A. and Trindade, T.; *Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos*; Química Nova. **2004**, 27, 798-806.
- [6] Meneghetti, P. and Qutubuddin, S.; *Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites*; Thermochimica Acta. **2006**, 442, 74-77.
- [7] Esteves, A. C. C.;Barros-Timmons, A. M.;Martins, J. A.;Zhang, W.;Cruz-Pinto, J. and Trindade, T.; *Crystallization behaviour of new poly(tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO₂ fillers with distinct morphologies*; Composites Part B: Engineering. **2005**, 36, 51-59.
- [8] Vodnik, V.;Vuković, J. and Nedeljković, J.; *Synthesis and characterization of silver—poly(methylmethacrylate) nanocomposites*; Colloid Polymer Science. **2009**, 287, 847-851.
- [9] Sanchez, C.; *State of the art developments in functional hybrid materials*; Journal of Materials Chemistry. **2005**, 15, 3557–3558.
- [10] Reimers, J. and Schork, J.; *Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization*; Journal of applied polymer science. **1996**, vol. 60, 251-262.
- [11] F. Joseph Schork, Y. L.; *Miniemulsion Polymerization*; Adv Polym Sci. **2005**, 175, 129–255.
- [12] Esteves, A. C. D. C., *Síntese e caracterização de nanocompósitos funcionais de matriz polimérica*. Departamento de Química, Tese de Doutorado, **2007**, Aveiro: Universidade de Aveiro.
- [13] Odian, G., *Principles of Polymerization*. 4 ed, **2004**, New York, Wiley.
- [14] *Técnicas de Polimerização*. [citado 2009 Dezembro]; Disponível em: <http://dequi.faequil.br/domingos/tecpol.pdf>.
- [15] Teo, B. M.;Prescott, S. W.;Ashokkumar, M. and Grieser, F.; *Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers*; Ultrasonics Sonochemistry. **2008**, 15, 89-94.
- [16] Landfester, K.; *Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles*; Angewandte Chemie International Edition. **2009**, 48, 4488-4507.
- [17] Gomes, P. C. B. M. S., *Estudo reológico da formação e estabilidade das dispersões aquosas de polímeros contendo grupos hidrofílicos*. Faculdade de Engenharia, Tese de Mestrado, **2000**, Porto: Universidade do Porto.
- [18] Cavailé, J. Y.;Vassouille, R.;Tholletl, G.;Rios, L. and Pichot, C.; *Structural morphology of poly(styrene)-poly(butyl acrylate) polymer-polymer composites studied by dynamic mechanical measurements*; Colloid Polymer Science. **1991**, 248-258.

- [19] Rosen, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. 2 ed, **1993**, New York, John Wiley.
- [20] Hatakeyama, T. and Quinn, F. X., *Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science*. **1995**, England, Wiley.
- [21] Sepe, M. P., *Thermal analysis of polymers*. Vol. 8, **1997**, Rapra Technology Ltd
- [22] Lucas, E.; Soares, B. and Monteiro, E., *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. **2001**, Rio de Janeiro, E-papers.
- [23] Júnior, S. V. C., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. **2004**, Brasil, Artliber.
- [24] Aveiro, U., *Laboratório de Análises Térmicas*. [citado 2010 Janeiro]; Disponível em: <http://www.ua.pt/dq/PageText.aspx?id=7532>.
- [25] Skoog, D. A., *Principles of instrumental analysis* **1992** Fort Worth Saunders College Publishing
- [26] Electronics, *Recording Microbalances*. [citado 2010 Janeiro]; Disponível em: http://www.cielec.com/lab/microbalance/weight_force_recording_microbalance.html.
- [27] Pinto, J. C., *Thermal analysis of composite materials*, CICECO: Aveiro.
- [28] Lu, X.; Tuan, H.-Y.; Korgel, B. and Xia, Y.; *Facile synthesis of gold nanoparticles with narrow size distribution by using AuCl or AuBr as the precursor*; Chemistry - A European Journal. **2008**, 14, 1584-1591.
- [29] Weinberger, M. R.; Rentenberger, S. and Kern, W.; *Selective immobilization of gold nanoparticles on the surface of a photoreactive polymer*; Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. **2007**, 138, 309-314.
- [30] Chang, C.-C. and Chang, C.-H.; *Preparation and characterization of polyurethane-gold nanocomposites prepared using encapsulated gold nanoparticles*; Polymer International. **2010**, 59, 910-916.
- [31] Kim, J. K. and Ahn, H.; *Fabrication and characterization of polystyrene/gold nanoparticle composite nanofibers*; Macromolecular Research. **2008**, 16, 163-168.
- [32] Cole, D.; Shull, K.; Baldo, P. and Rehn, L.; *Dynamic properties of a model polymer/metal nanocomposite: gold particles in poly(tert-butyl acrylate)*; American Chemical Society. **1999**, 32, 771-779.
- [33] Cole, D.; Shull, K.; Baldo, P. and Rehn, L.; *Metal-polymer interactions in a polymery/metal nanocomposite*; Physical review letters. **1997**, 78, 5006-5009.
- [34] Nguyen, D.; Kim, D.-J.; So, M. G. and Kim, K.-S.; *Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl₄*; Advanced Powder Technology. **2010**, 21, 111-118.
- [35] Pinto, R. J. B., *Nanocompósitos de celulose e metais (Au e Ag)*. Departamento de Química, Tese de Mestrado, **2008**, Aveiro: Universidade de Aveiro.
- [36] Daniel, M.-C. and Astruc, D.; *Gold Nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*; Chemical Reviews. **2003**, 104, 293-346.
- [37] Patungwasa, W. and Hodak, J.; *pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction*; Materials Chemistry and Physics. **2008**, 108, 45-54.

- [38] Martins, M.;Fateixa, S.;Girão, A.;Pereira, S. and Trindade, T.; *Shaping gold nanocomposites with tunable optical properties*; Langmuir. **2010**.
- [39] Lee, Y.-H.;Kim, D.-W.;Shin, S.-I. and Oh, S.-G.; *Preparation of Au colloids by polyol process using NaHCO_3 as a buffering agent*; Materials Chemistry and Physics. **2006**, 100, 85–91.
- [40] Alexandrov, A.;Smirnova, L.;Yakimovich, N. and Sapogova, N.; *UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix*; Applied Surface Science. **2005**, 248, 181-184.
- [41] Hamid, H., *Handbook of polymer degradation*. 2 ed, **2000**, New York, Marcel Dekker.
- [42] Ferreira, V. C.;Silva, F. and Abrantes, L. M.; *Monocamadas auto-montadas de alcanotióis - das superficies planas à estabilização de nanopartículas de ouro*; Química. **2008**, 111, 37-48.
- [43] Fernández-García, M.;Fuente, J. L.;Cerrada, M. L. and Madruga, E. L.; *Preparation of poly(tert-butyl acrylate-g-styrene) as precursors of amphiphilic graft copolymers. 1. Kinetic study and thermal properties*; Polymer. **2002**, 43, 3173-3179.
- [44] Fuente, J. L.;Wilhelm, M.;Spiess, H. W.;Madruga, E. L.;Fernández-Garcia, M. and Cerrada, M. L.; *Thermal, morphological and rheological characterization of poly(acrylic acid-g-styrene) amphiphilic graft copolymers*; Polymer. **2005**, 46, 4544-4553.

Anexos

Anexo A: DSC

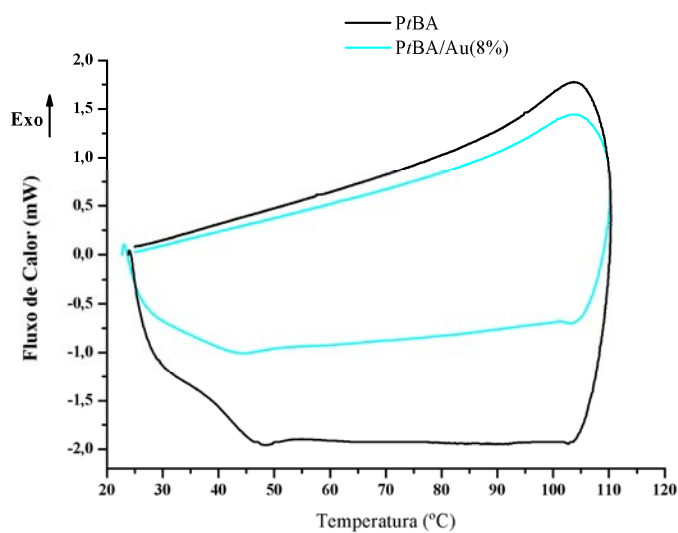


Figura A.1: Curva DSC para o nanocompósito PtBA/Au (8%) e PtBA preparados pelo método *ex situ*.

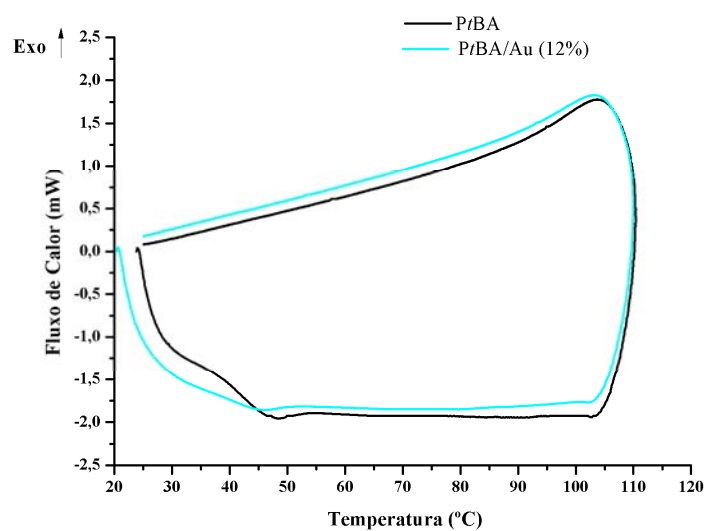


Figura A.2: DSC para o nanocompósito PtBA/Au (12%) e PtBA preparados pelo método *ex situ*.

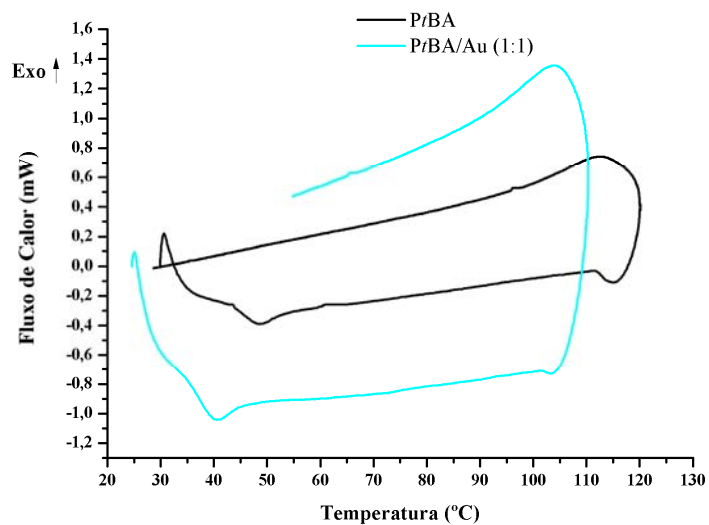


Figura A.3: DSC para o nanocompósito PtBA/Au (1:1) e PtBA preparados pelo método *in situ*.

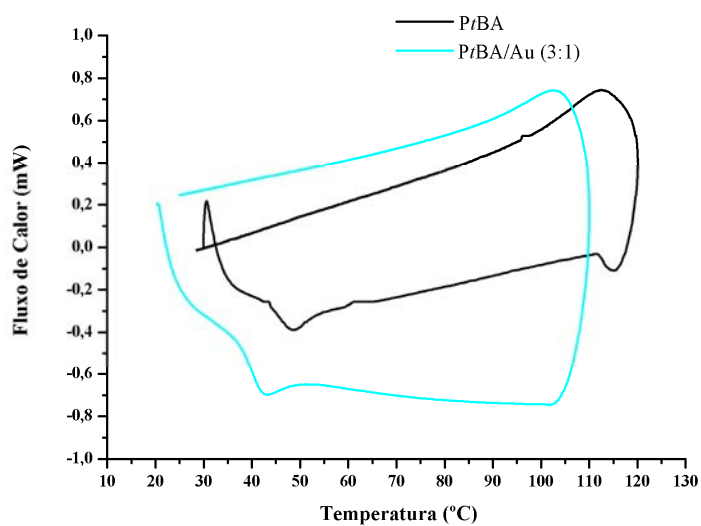


Figura A.4: DSC para o nanocompósito PtBA/Au (3:1) e PtBA preparados pelo método *in situ*.

Anexo B: TGA

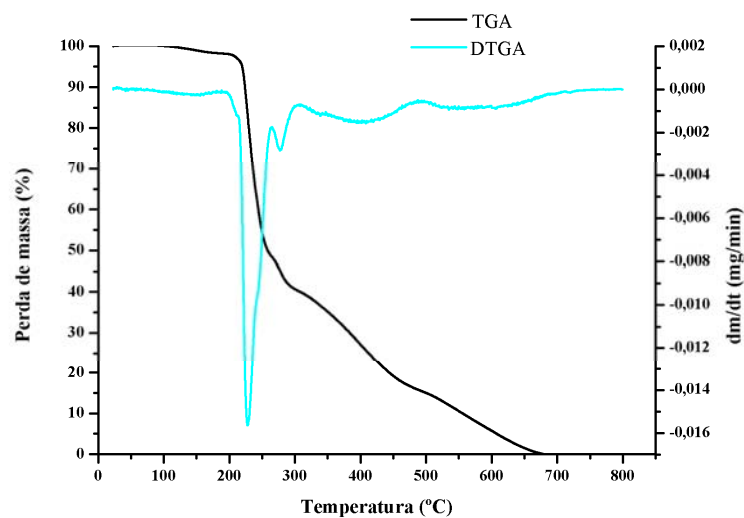


Figura B.1: Curva TGA e DTGA para o PtBA (*ex situ*).

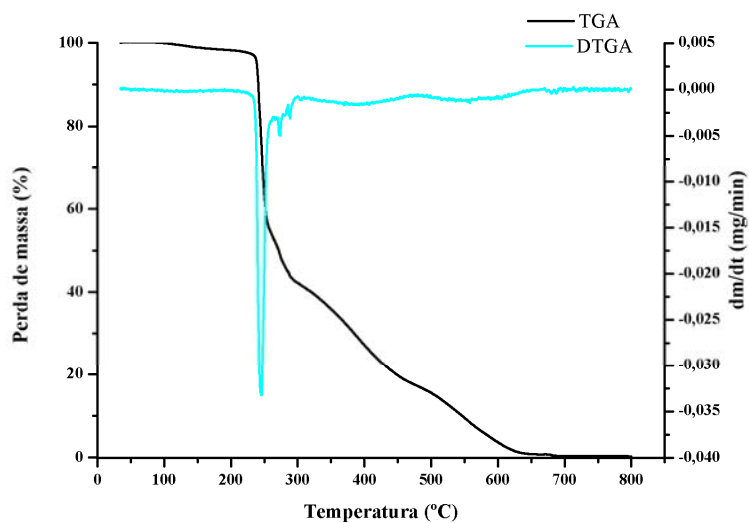


Figura B.2: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (2%).

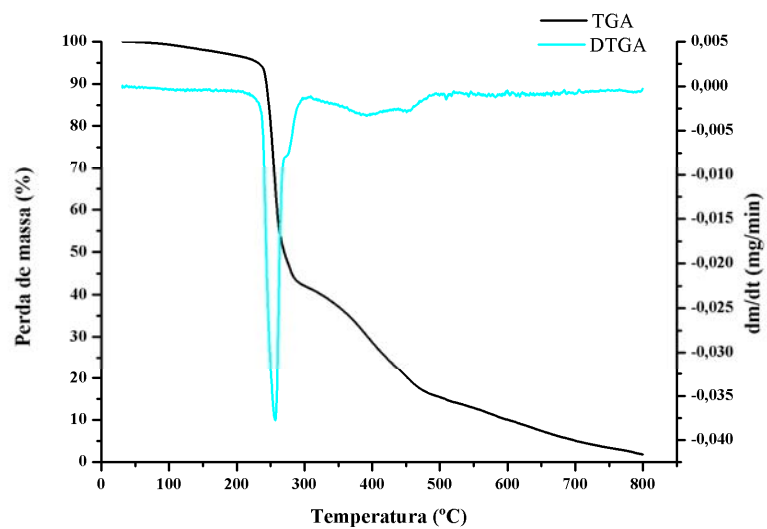


Figura B.3: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (8%).

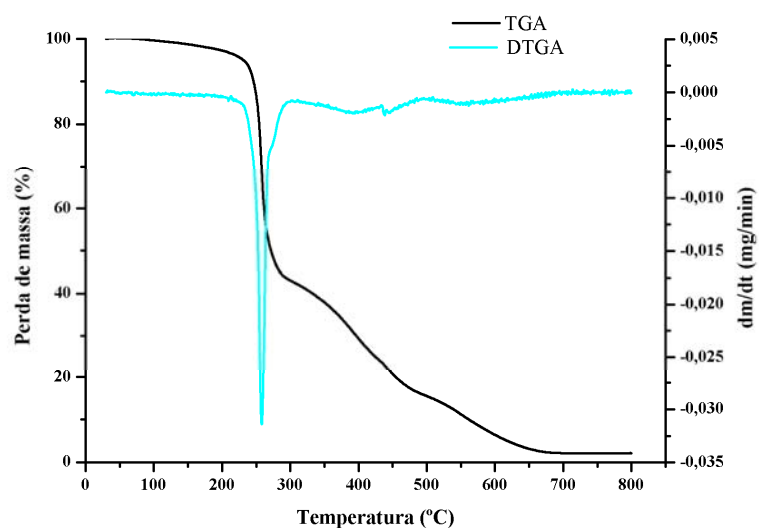


Figura B.4: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (12%).

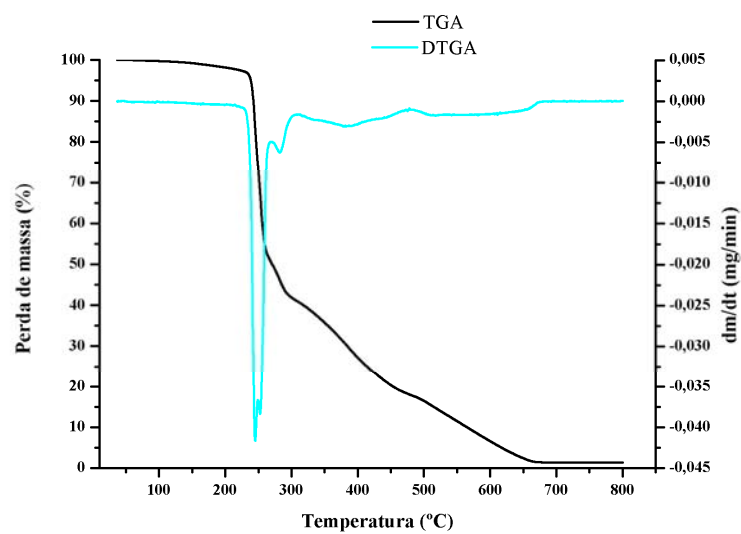


Figura B.5: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (1:1).

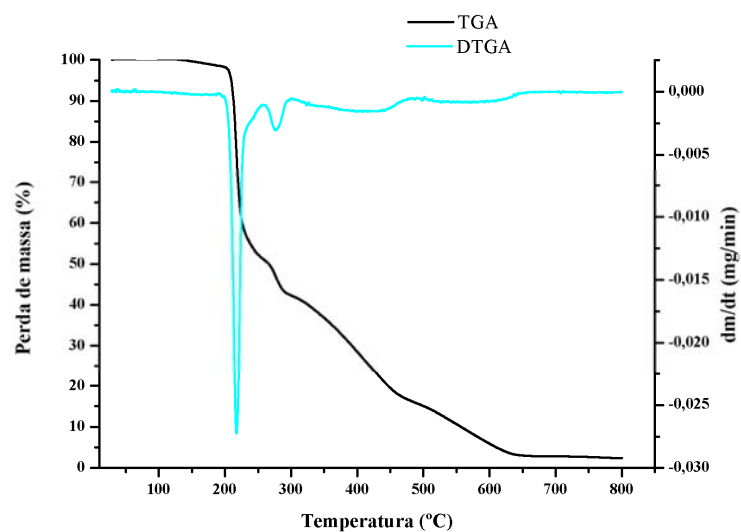


Figura B.6: Curva TGA e DTGA para o nanocompósito PtBA/Au (3:1).

Anexo C: Espectro Infravermelho

1) Radiação UV

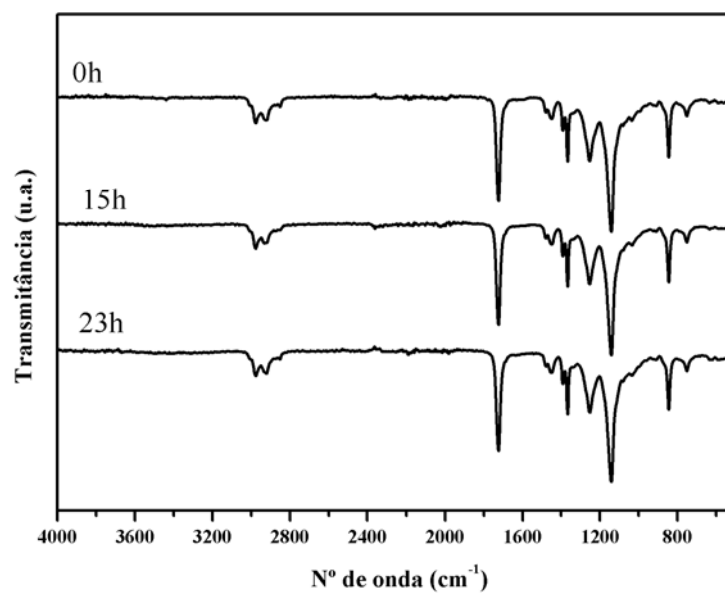


Figura C.1: Espectro de infravermelho do PtBA (*ex situ*).

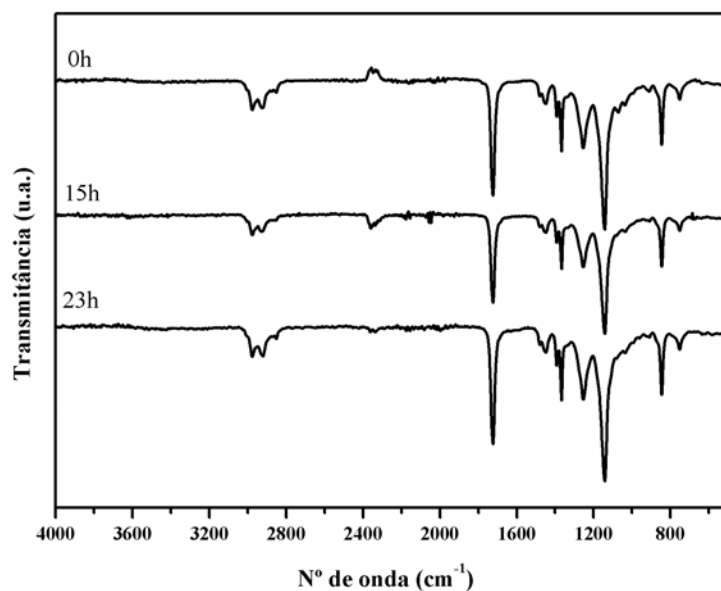


Figura C.2: Espectro de infravermelho do nanocompósito PtBA/Au (2%).

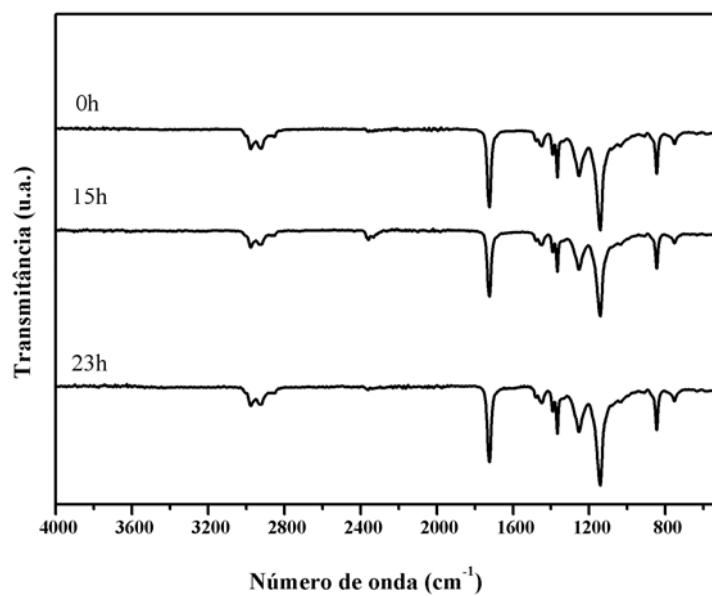


Figura C.3: Espectro de infravermelho para o nanocompósito PrBA/Au (8%).

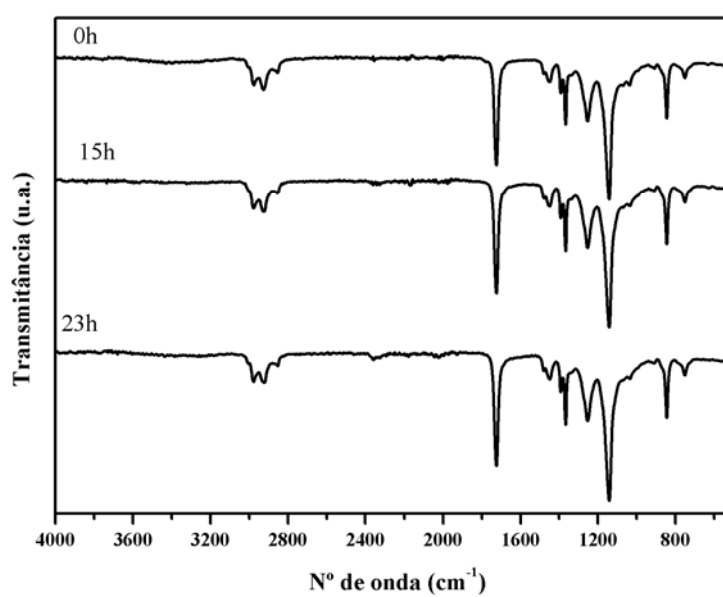


Figura C.4: Espectro de infravermelho para o nanocompósito PtBA (12%).

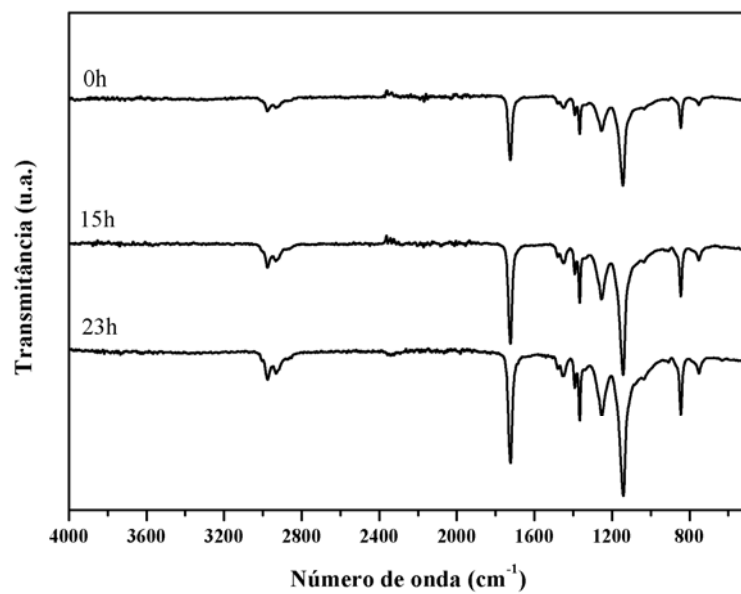


Figura C.5: Espectro de infravermelho para o PtBA (*in situ*).

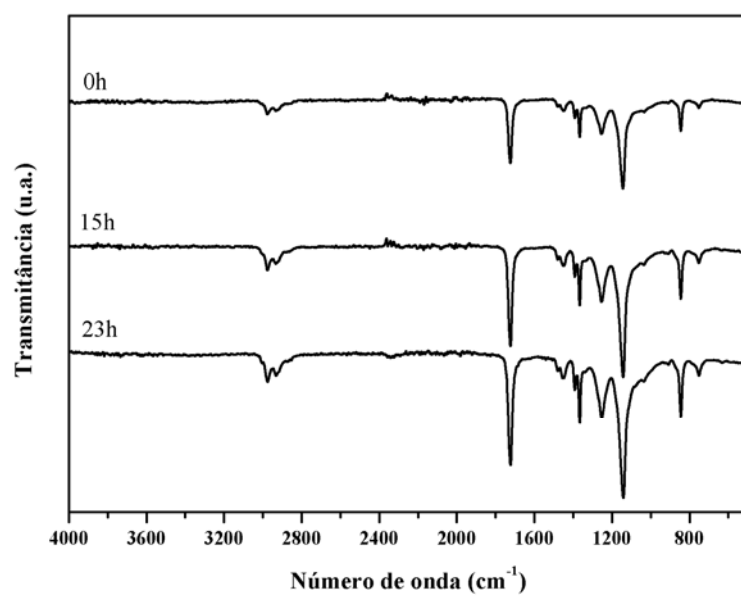


Figura C.6: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (1:1).

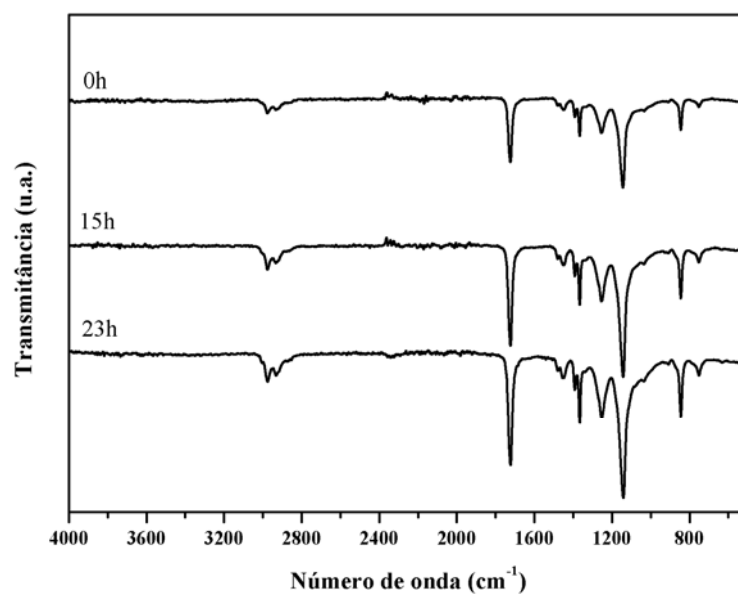


Figura C.7: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (3:1).

2) Radiação solar

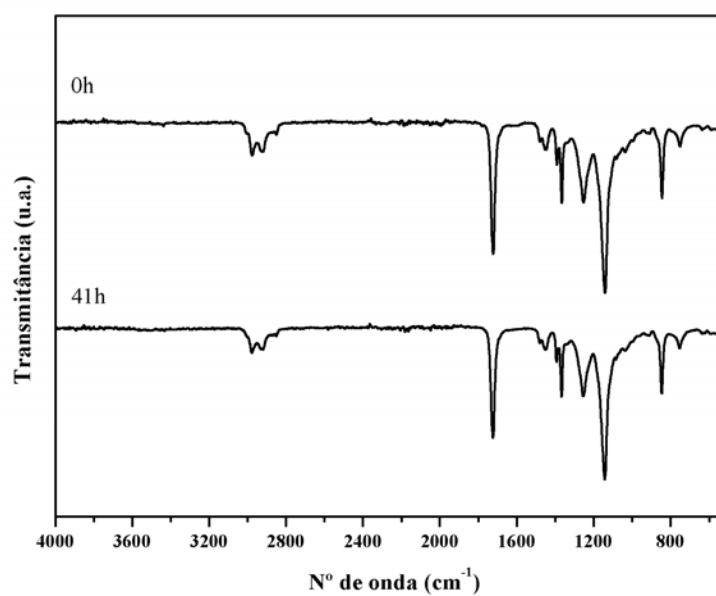


Figura C.8: Espectro infravermelho para o PtBA (*ex situ*).

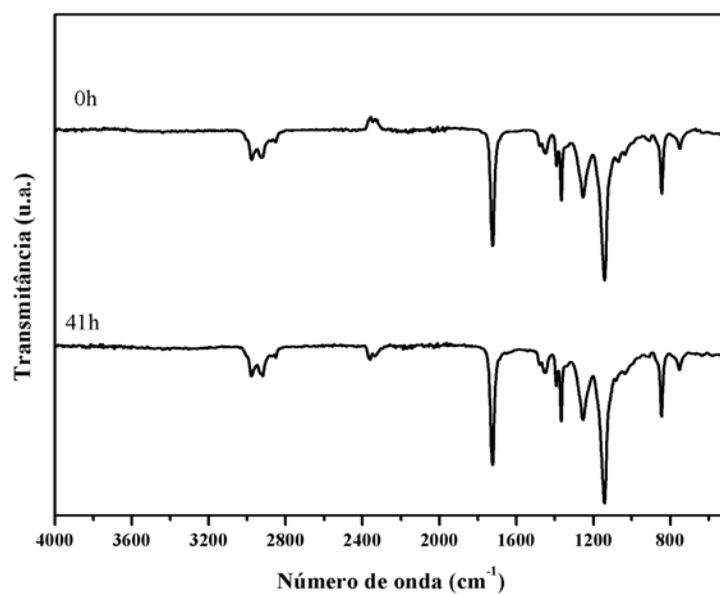


Figura C.9: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (2%) (*ex situ*).

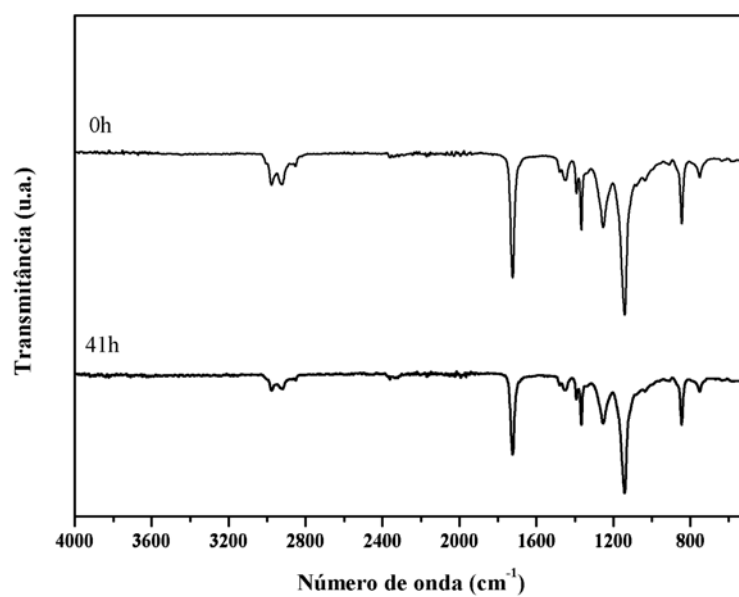


Figura C.10: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (8%) (*ex situ*).

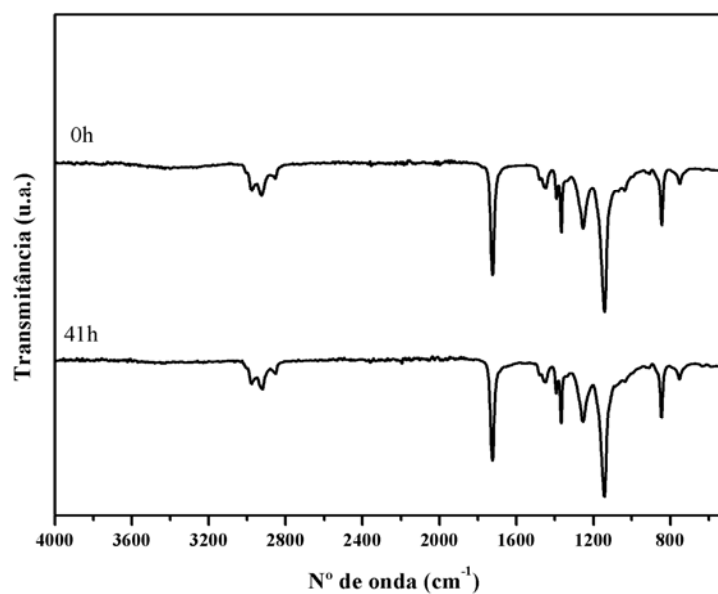


Figura C.11: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (12%) (*ex situ*).

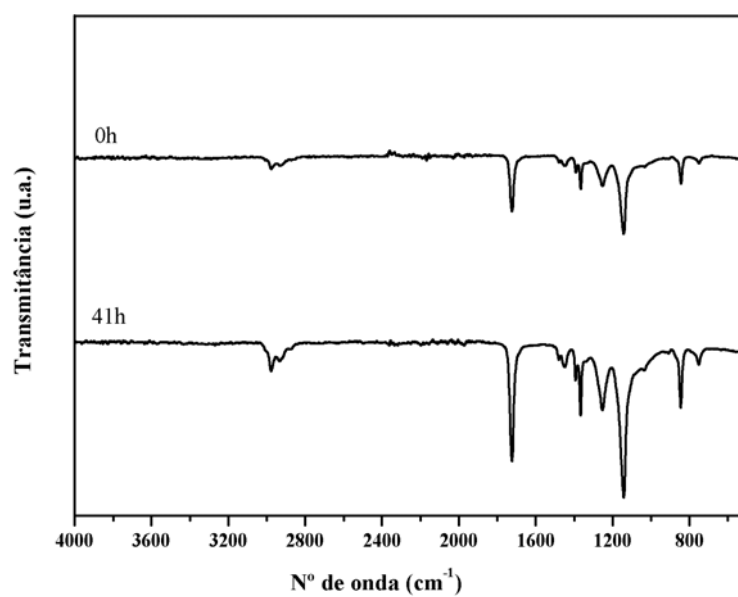


Figura C.12: Espectro infravermelho para o PtBA (*in situ*).

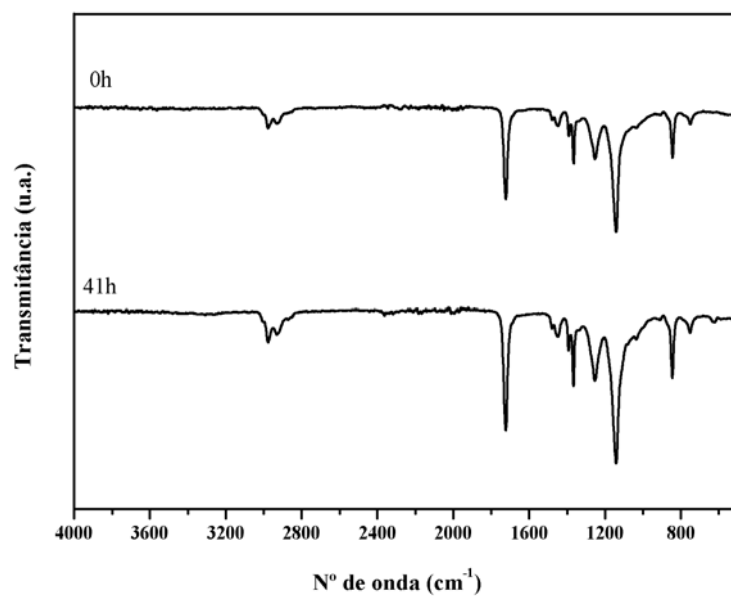


Figura C.13: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (1:1).

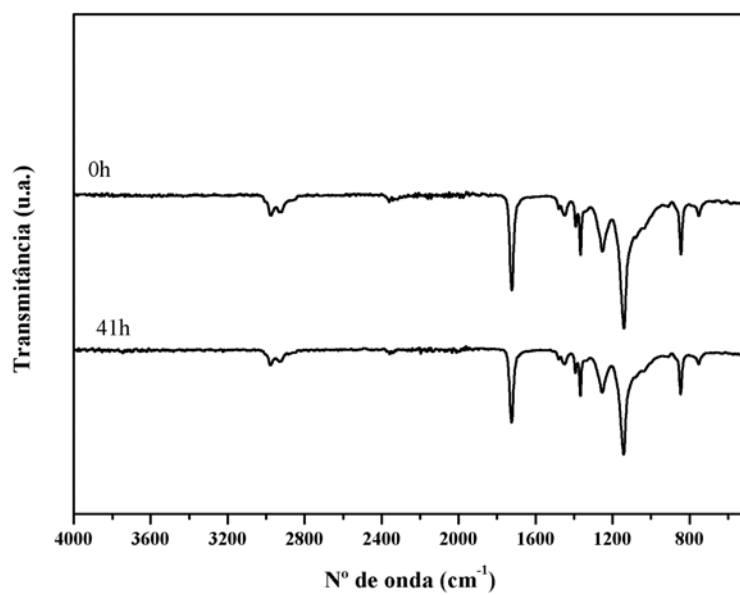


Figura C.14: Espectro infravermelho para o nanocompósito PtBA/Au (3:1).

Anexo D: Espectros de Absorção UV-VIS

1) Radiação UV

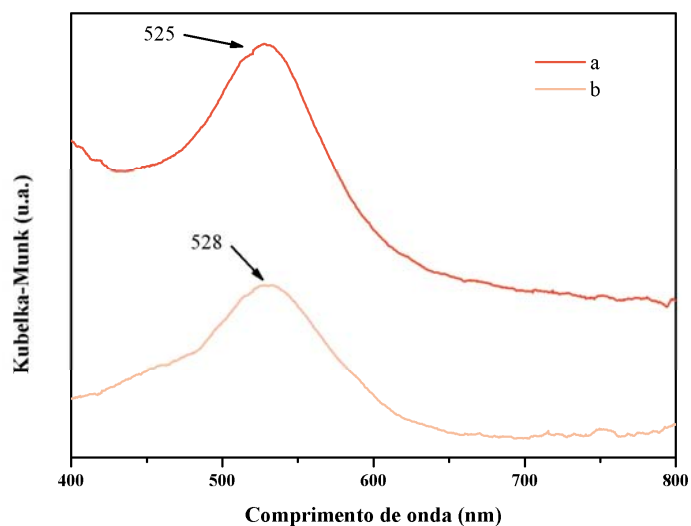


Figura D.1: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (2%) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.

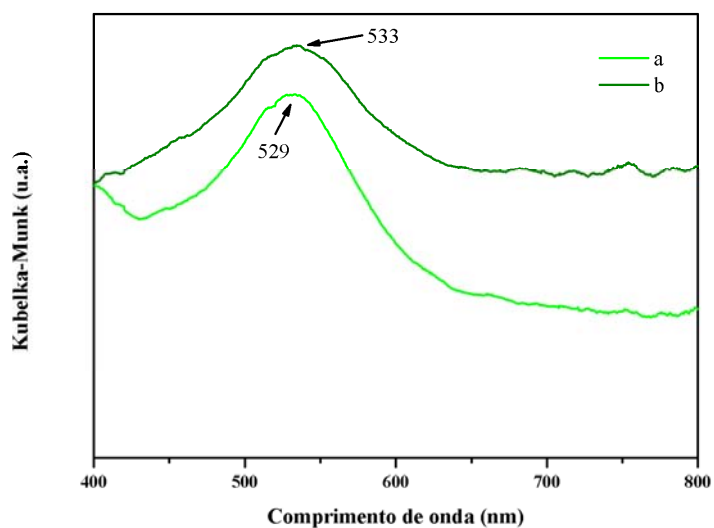


Figura D.2: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (8%) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.

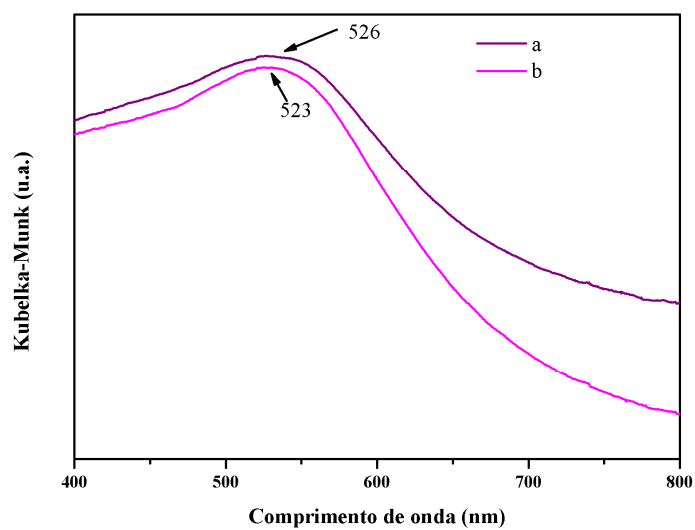


Figura D.3: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (1:1) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.

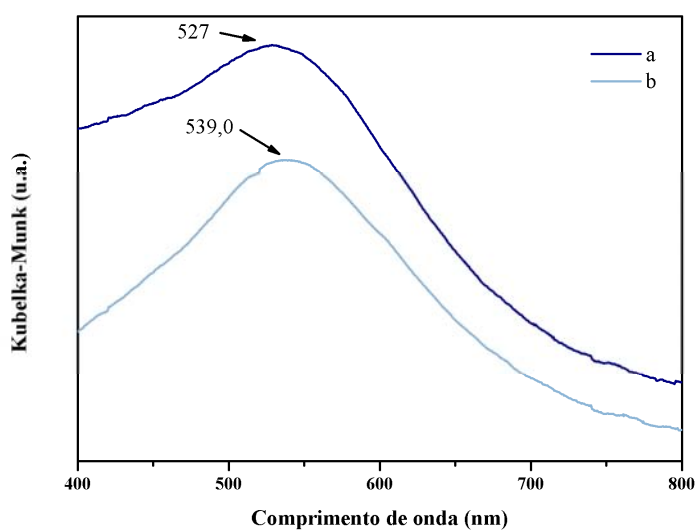


Figura D.3: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (3:1) a) antes e b) depois da incidência dos raios UV.

2) Radiação Solar

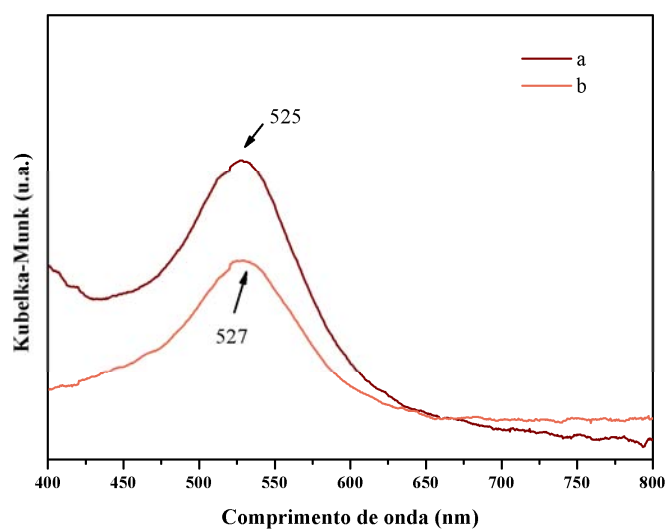


Figura D.5: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (2%) a) antes e b) depois da incidência dos solares.

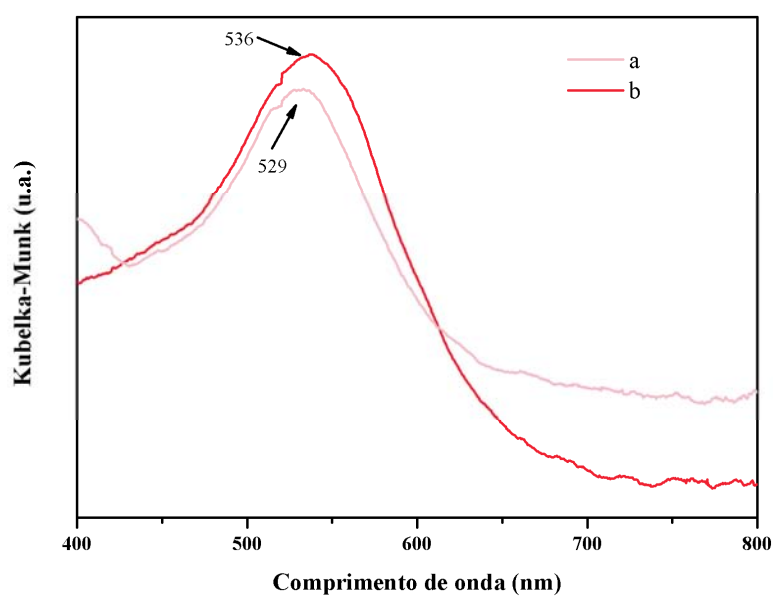


Figura D.6: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (8%) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.

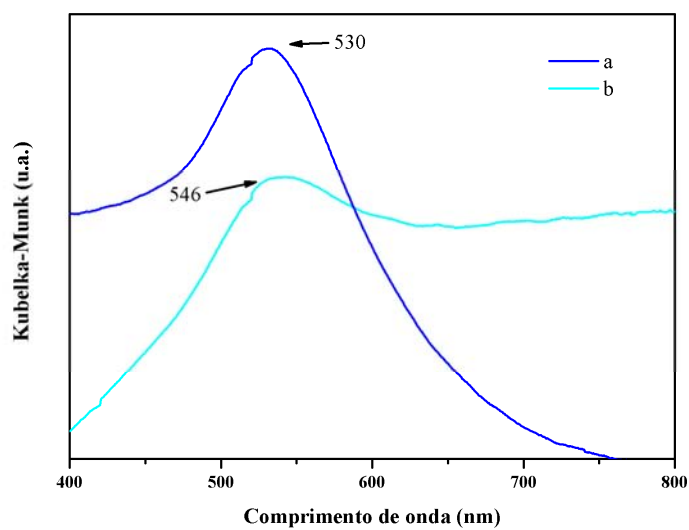


Figura D.7: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito P7BA/Au (1:3) a) antes e b) depois da incidência dos raios solares.

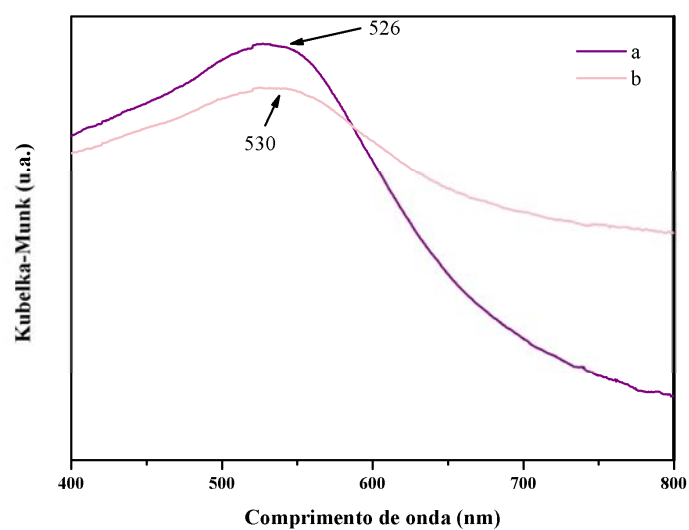


Figura D.8: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito P7BA/Au (1:1) a) antes, b) depois da incidência dos raios solares.

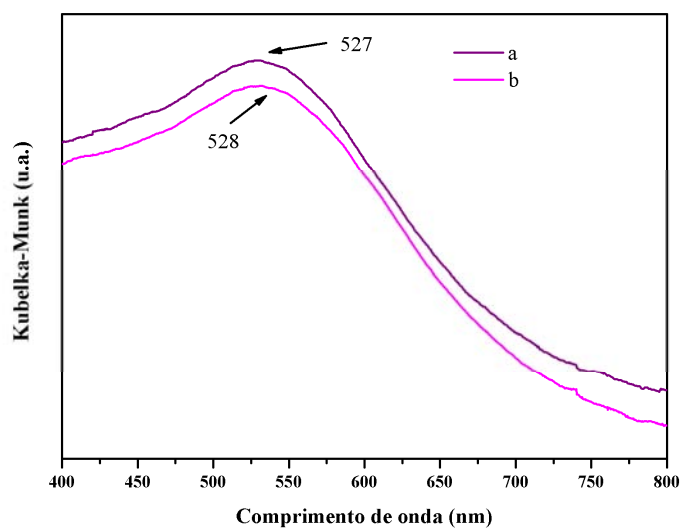


Figura D.9: Espectro de absorção UV-VIS do nanocompósito PtBA/Au (3:1) a) antes, b) depois da incidência dos raios solares.